ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

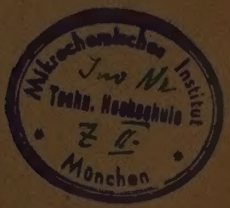
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

122. BAND

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie"

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 122 Heft 5 u. 6

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Wohlmann, Erika, Zinnbestimmung durch Titration mit Methylenblau 161

Diemair, W. und **Häusser, H.,** Zur Kenntnis der Peroxydasen. 2. Über das Vorkommen von Peroxydasen in pflanzlichen und tierischen Stoffen (mit 3 Abbildungen) 173

Knop, J. und **Kubelková-Knopová, O.,** N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure als Redoxindikator (mit 1 Abbildung) 183

Mohler, H. und **Hämmerle, W.,** Absorptionsspektrophotometrische Bestimmung von Benzylalkohol in Kirschwasser (mit 4 Abbildungen) 202

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (F. Fuhrmann) 210
Vereinigung von Thermoelementpaaren (H. M. Trimble) . . . 210
Herstellung von mikroskopischen Glaskugeln (C. R. Bloomquist und A. Clark) 210
Lösen festhaftender Gummistopfen (A. J. Bailey) 210
Drahtschneider für Glasröhren (A. A. Hirsch) 210
Wasserfester Laboratoriumsrührer (G. Calingaert) 211
Apparate zur qualitativen Halbmikroanalyse (H. H. Barber) . . 211
Apparat zur Bestimmung von Jod (F. X. Gassner) 212
Schaulinien in ternären Flüssigkeitssystemen (J. Bachman. R. M. Woodman) 213

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Quecksilberbestimmung (A. Shukis und R. C. Tallman) . . . 214
Mikro-Eisenbestimmung (S. M. Edmonds und N. Birnbaum. G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds) . . 215
Mikroanalyse von Zink (Ch. Cimerman und P. Wenger. Edith Kroupa. P. R. Rây und T. Ch. Sarkar) 216
Mikrobestimmung von Kupfer und Zink in Aluminium- und Magnesiumlegierungen (Je. I. Nikitina) 224

Fortsetzung III. Umschlagseite

Rosenthal
Laboratoriums-
PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C. Marktredwitz/Bayr. Ostm.

Chemische Spektralanalyse

Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium

Von

W. Seith und K. Ruthardt

Zweite, verbesserte Auflage

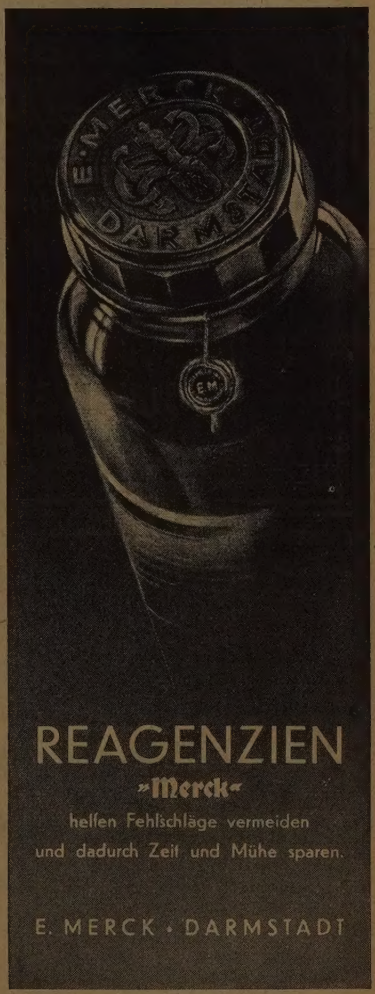
Mit 68 Abbildungen im Text und einer Tafel. X, 125 Seiten. 1941

Steif geheftet RM 7.50

(Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis.

Herausgegeben von E. Zintl†. Band I)

SPRINGER-VERLAG · BERLIN



REAGENZIEN
»Merck«
helfen Fehlschläge vermeiden
und dadurch Zeit und Mühe sparen.

E. MERCK · DARMSTADT

Wir suchen zum baldigen Antritt

Chemotechniker(innen)

Jüngere Laboranten(innen)
für das Betriebsstoff-Laboratorium

Jüngere Chemotechniker(innen)
für anorganische Analysen

Chemiker oder **Chemotechniker**
für Spektralanalysen

Bewerber müssen Erfahrungen in der qualitativen und quantitativen Spektralanalyse besitzen oder befähigt sein, sich in dieses Gebiet rasch einzuarbeiten.

Angebote mit handgeschriebenem Lebenslauf, lückenlosen Zeugnisabschriften, neuerem Lichtbild, Angabe des Gehaltsanspruches sowie des frühesten Antrittstermins sind unter Nennung der Kennziffer **D 31** zu richten an

JUNKERS

Flugzeug- und -Motorenwerke Aktiengesellschaft
Hauptverwaltung **Dessau**, Hermann-Göring-Straße 141

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite für

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen

MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Anorganische Mikrogewichtsanalyse

Von

Friedrich Hecht und **Julius Donau**

Assistent am II. chemischen Institut der Universität Wien — Dozent der Technischen Hochschule Graz

Mit 102 Abbildungen im Text

(Band I der Sammlung „Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen"

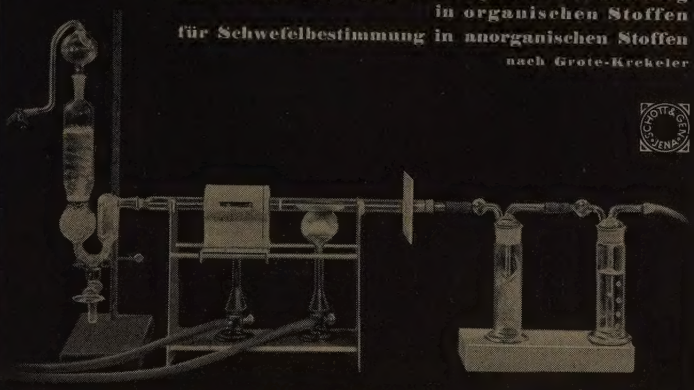
Herausgegeben von F. Hecht)

XVII, 350 Seiten. 1940. RM 27.—, gebunden RM 28.50

SPRINGER-VERLAG · WIEN

JENA^{er} APPARATE

für Schwefel- und Halogenbestimmung in organischen Stoffen
für Schwefelbestimmung in anorganischen Stoffen
nach Grote-Krekeler

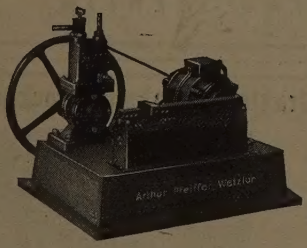


Bitte Druckschriften 4845g, 5820, 5831, 6450 und 6570g anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor
ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Abteilung Unterricht.

Private Fachschule für die Ausbildung von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen.

Der durch Ministerialerlaß vom 19. März 1931 genehmigte Lehrplan der Fachschule sieht ein zweijähriges Studium vor; das Bestehen der unter staatlicher Aufsicht stattfindenden Abschlußprüfung verleiht die Berechtigung zur Berufsbezeichnung „Chemotechniker(in)". Das Sommersemester beginnt am 24. April, das Wintersemester am 15. Oktober.

Ferienkurse für Hochschulstudierende.

Diese Kurse ermöglichen sowohl die Einführung in bestimmte Gebiete der analytischen und präparativen Chemie als auch die Fortführung anderwärts begonnener Arbeiten. Sie finden statt in der Zeit vom 16. März bis 20. April und vom 25. August bis 10. Oktober.

Sonderkurse in analytischer Chemie.

Die Kurse bezwecken, auch denjenigen Interessenten, die sich nicht in einer fest umrissenen chemischen Berufsausbildung befinden, die Möglichkeit zu einer Einführung in die Chemie, insbesondere in die analytische Chemie, im Rahmen der Ausstattung des Laboratoriums zu geben. Der Eintritt kann jederzeit erfolgen, soweit Arbeitsplätze vorhanden sind und das Ausbildungsziel ein derartiges Vorgehen zuläßt. Darüber hinaus finden erfahrene Chemiker Gelegenheit zur Vornahme selbständiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Das Laboratorium hat die Berechtigung zur praktischen Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern für die Hauptprüfung.

Ausführliche Drucksachen über alle Unterrichtsmöglichkeiten des Laboratoriums sowie das Vorlesungsverzeichnis werden Interessenten gern unentgeltlich übersandt.

Wiesbaden, im August 1941. **Professor Dr. R. Fresenius.**

Julius Robert Mayer's Kausalbegriff

Seine geschichtliche Stellung, Auswirkung und Bedeutung

Von

Alwin Mittasch

VII, 297 Seiten. 1940. RM 14.70; gebunden RM 16.80

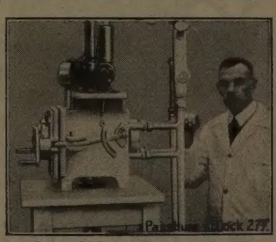
SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Verdampfer - Kolloidmühlen - Extrakteure - Vakuum-Trockner

Emil Pfaudler und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem



Labor-Vakuum-Trockenschrank

Zinnbestimmung durch Titration mit Methylenblau.

Von

Erika Wohlmann.

Reichsstelle für Bodenforschung, Zweigstelle Freiberg/Sa.

[Eingegangen am 8. Mai 1941.]

I. Einleitung, Literatur und Reaktionsablauf.

Beim Literaturstudium für die in den Jahren 1936/37 ausgeführten Untersuchungen über die titrimetrische Bestimmung von Eisen und Titan[1]) für die Gesteinsanalyse (Ergebnisse noch nicht veröffentlicht) wurde ich auf das von F. W. Atack[2]) stammende Verfahren der Zinnbestimmung mit Methylenblau aufmerksam. Da bei diesem Verfahren auf den Verbrauch an Jod, der bei der bekannten Titration des Zinns mit Jodlösung[3]) erforderlich ist, verzichtet werden kann, ging ich daran, die Titration des Zinns mit Methylenblau[4]) für serienweise Zinnbestimmungen zu überprüfen.

Über die Bestimmung des M-blaus gibt E. Knecht[5]) an, daß sich eine genaue Bestimmungsmethode des M-blaus auf die Entfärbung des Farbstoffes durch Reduktionsmittel gründen läßt. Die Reduktion erfolgt nach den Angaben von Knecht nach folgendem Schema:

$$C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2 = C_{16}H_{20}N_3SCl.$$

In dem Werk von E. Knecht und Eva Hibbert[6]) wird auf S. 66 ebenfalls die Reaktionsgleichung für die Reduktion von M-blau wie oben wiedergegeben und bemerkt, daß sich das entstehende M-weiß an der Luft sofort wieder zu M-blau oxydiert. Nach Knecht und Eva Hibbert können Lösungen von M-blau, die gegen Titantrichlorid eingestellt worden sind, vorteilhaft für verschiedene volumetrische Bestimmungen benutzt werden.

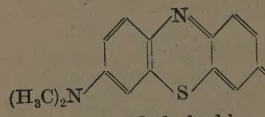
---

[1]) W. F. Hillebrand, Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, S. 123, 168, 169, Washington, Government Printing (1919); B. Neumann und R. K. Murphy, Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 613 (1913); vgl. diese Ztschrft. **54**, 608 (1915); E. Knecht, Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 734 (1913); vgl. diese Ztschrft. **54**, 611 (1915). — [2]) Journ. of Dyers and Col. **29**, 9 (1913); von der Bibliothek des Reichspatentamtes als Photokopie erhältlich; vgl. diese Ztschrft. **53**, 710 (1914). — [3]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., S. 255 (1937); W. Schluttig, diese Ztschrft. **70**, 55 (1927). — [4]) Methylenblau(-weiß) wird kurz M-blau, M-weiß genannt. — [5]) Journ. of Dyers and Col. **21**, 9 (1905); vgl. diese Ztschrft. **49**, 124 (1910). — [6]) New Reduction Methods in Volumetric Analysis, 2. Aufl., Verlag Longmans, Green and Co., London 1925.

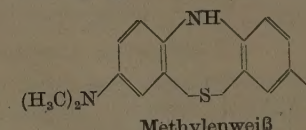
Unter Abgabe von 2 H-Atomen[1]) und Eintritt von Doppelbindungen an 2 N-Atomen geht die Leukoverbindung in den Farbstoff über. Die von B. Neumann und R. K. Murphy[2]) angegebene Reaktionsgleichung ist stöchiometrisch falsch und entspricht nicht dem Reaktionsablauf.

Auf Grund des von Knecht und Hibbert und von Knecht angegebenen allgemeinen Reduktionsschemas für M-blau ist dessen Reduktion durch ZinnII-chlorid durch die folgende Gleichung darzustellen:

$$C_{16}H_{18}N_3SCl + SnCl_2 + 2\,HCl = C_{16}H_{20}N_3SCl + SnCl_4$$



Methylenblau



Methylenweiß

deren Richtigkeit aus der Synthese des M-blaus hervorgeht. Atack gibt in seiner Arbeit keine Reaktionsgleichung an. In neuerer Zeit wurde über die Bestimmung von ZinnII-chlorid mit M-blau von F. Leutwein[3]) berichtet.

Die Berechnung des Zinngehaltes einer Lösung ergibt sich auf Grund der angeführten Reaktionsgleichung. Ein Mol $SnCl_2$ reduziert 1 Mol M-blau, wobei 2 H-Atome vom M-blau aufgenommen werden, während $SnCl_2$ zu $SnCl_4$ oxydiert wird. Demnach ist 1 Äquivalent $SnCl_4$ ($SnCl_2$, SnO_2, Sn) mit 1 Äquivalent M-blau in Beziehung zu setzen:

$$T : SnCl_{4/2}(SnCl_{2/2},\ SnO_{2/2},\ Sn/_2) = v : x,$$

wobei T den Titer[4]) des M-blaus, $SnCl_{4/2}$ ($SnCl_{2/2}$, $SnO_{2/2}$, $Sn/_2$), das Äquivalentgewicht von $SnCl_4$ ($SnCl_2$, SnO_2, Sn), v die verbrauchten Kubikzentimeter M-blau und x die gesuchten Gramme $SnCl_4$ ($SnCl_2$, SnO_2, Sn) darstellen.

II. Ausführung der Titration nach Atack.

Atack hat das M-blau benutzt, um den Gehalt an Zinn in ZinnII-chloridpräparaten zu ermitteln. Nach seinen Angaben werden unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen sehr gute Ergebnisse erzielt. Die M-blau-Methode wurde durch Titrationen mit Jodlösung nachgeprüft.

Die Titration wird nach Atack folgendermaßen ausgeführt: „25 *ccm* einer ZinnII-chloridlösung, enthaltend 0,0676 *g* $SnCl_2$, werden in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, durch den ein Kohlendioxydstrom geht. Ein gleiches Volumen chlorfreier konz. Salzsäure (etwa 12 n, Anm. d. Verf.) wird hinzugegeben und die Lösung mit M-blau titriert. Die Reaktion

[1]) L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 25. Aufl., S. 320–321 (1937). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 614 (1913). — [3]) Diese Ztschrft. **120**, 233 (1940). — [4]) Volumen, das ein Äquivalent gelöst enthält.

ist sehr interessant, da bis zu einer bestimmten Salzsäurekonzentration keine Reduktion des M-blaus durch Stannosalz vor sich geht. Nachdem diese Konzentration erreicht worden ist, verursacht der weitere Zusatz der Säure ein rasches Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn die Salzsäure nicht entsprechend aufbewahrt wird, enthält sie beträchtliche Mengen freien Chlors, welches das Stannosalz oxydiert. Eine Korrektur kann dafür leicht angebracht werden, indem man bei einer zweiten Titration die doppelte Menge Säure nimmt."

III. Anwendung der Titration mit Methylenblau nach Reduktion von ZinnIV-chloridlösungen.

Da es wichtig ist, die Titration nicht nur zur Prüfung von ZinnII-chloridpräparaten anwenden zu können, sondern auch für ZinnII-chloridlösungen, die durch Reduktion von ZinnIV-chlorid erhalten werden, war es zunächst erforderlich, die bekannten Reduktionsmittel für ZinnIV-chlorid: Eisen, Zink und Aluminium auf ihren möglichen Einfluß[1]) auf den Titrationsverlauf zu prüfen.

Als Untersuchungslösung für die folgenden Versuche dienten Lösungen mit 1,5—3 *g* $SnCl_2 . H_2O$ in 200 *ccm* konz. Salzsäure + 800 *ccm* Wasser. Der Zinngehalt dieser Lösungen wurde durch Fällung des Zinns als Zinnsäure durch Doppelbestimmungen ermittelt. Durch Stehen an der Luft war das ZinnII-chlorid in kurzer Zeit zu ZinnIV-chlorid oxydiert worden.

IV. Eisen als Reduktionsmittel.

Eisen[2]) erwies sich in den zur Reduktion erforderlichen Mengen[3]) (8 *g*) als völlig ungeeignet für die auf die Reduktion folgende Titration, da ein Endpunkt selbst bei zinnfreien Lösungen nicht zu ermitteln ist. Die Lösung nimmt eine grüne Farbe an, die bei weiterem Zusatz immer tiefer grün wird. Die Salzsäurekonzentration entsprach der Vorschrift von Atack, der zur Titration 1 Raumteil konz. Salzsäure und 1 Raumteil ZinnII-chloridlösung nimmt, also eine Normalität von etwa 6 einhält. Die Konzentration an Salzsäure sollte möglichst 6 n gehalten werden, darunter nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab; bei wesentlich höheren Gehalten (12 n) ist die Titration nicht mehr einwandfrei ausführbar, wie durch Versuche festgestellt worden ist. Die Lösung nimmt dann ebenfalls eine grüne Farbe an.

V. Zink als Reduktionsmittel.

Die Versuche wurden mit Zink als Reduktionsmittel fortgesetzt. Granuliertes Zink ist nicht geeignet, da die Auflösung zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Das granulierte Zink wurde umgeschmolzen und das

[1]) F. W. Atack, Journ. of Dyers and Col. 29, 10 (1913). — [2]) Ferrum reductum von Schering. — [3]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., S. 254/55 (1937).

entstandene feinkörnige Zink benutzt. Die Ergebnisse, die damit erzielt wurden, waren befriedigend, jedoch dauerte die Auflösung noch zu lange, so daß ich noch mit Zink reinst, gepulvert, von Merck, und Zink reinst, geraspelt, von Schering, Untersuchungen anstellte mit dem Ergebnis, daß beide Präparate sich als vorzüglich geeignet erwiesen.

In Blindversuchen wurde festgestellt, daß sowohl das gekörnte Präparat z. A., als auch die Präparate reinst, geraspelt bzw. gepulvert nur einen Tropfen 0,75 n-Lösung benötigten, damit die Lösung deutlich blau gefärbt wurde.

VI. Ausführung der Reduktion mit Zink und Titration der ZinnII-chloridlösung mit Methylenblau.

Die Arbeitsweise, die den in der Tabelle I (S. 165) aufgeführten Werten zugrunde liegt, ist folgende:

Eine genau abgemessene Menge ZinnIV-chloridlösung wird in eine Kochflasche pipettiert, danach werden 100 *ccm* ausgekochtes Wasser, 50 *ccm* ausgekochte konz. Salzsäure und 2—4 *g* Zink (gekörnt oder geraspelt) zugegeben. Die Kochflasche wird mit einem Göckelventil verschlossen und auf dem Drahtnetz erwärmt. Nach vollendeter Abscheidung des Zinns als Metallschwamm werden nochmals 50 *ccm* ausgekochte Salzsäure zugegeben; sodann wird bis zur vollständigen Auflösung des Zinns erwärmt. Das Ventil wird mit destilliertem Wasser abgespritzt und die Lösung mit eingestellter M-blaulösung heiß titriert, bis mit einem Tropfen eine deutliche Blaufärbung bestehen bleibt. An der Luft wird das entstandene M-weiß rasch oxydiert, so daß die Blaufärbung immer tiefer wird. Anfangs wird M-blau rasch entfärbt, gegen Ende der Titration geht die Entfärbung langsamer vor sich.

VII. Einstellung des Methylenblaus.

Die Einstellung[1]) des M-blaus wird gegen eine abgemessene, fast zum Sieden erhitzte Lösung von Titantrichlorid[2]), die mit 75 *ccm* konz. ausgekochter Salzsäure und 75 *ccm* ausgekochtem Wasser versetzt wird, vorgenommen. TitanIII-chlorid wird gegen Eisenalaunlösung (Eisen muß quantitativ als EisenIII-Ion vorliegen) eingestellt, die gegen Permanganat (Oxalattiter) unter Zusatz von 25 *ccm* 7 n-Schwefelsäure eingestellt worden ist. Durch Auflösen von 3,19 *g* M-blau in 1000 *ccm* Wasser wird eine 0,02 n-M-blaulösung hergestellt, die vor der Benutzung durch eine Jenaer Fritte zu filtrieren ist.

Sämtliche Titrationen sind mit ausgekochter Salzsäure und ausgekochtem Wasser, die unter Kohlensäuredruck gelassen werden müssen, auszuführen.

[1]) E. Knecht, Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 734 (1913); E. Knecht und Eva Hibbert, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1551 (1903). — [2]) B. Neumann und R. K. Murphy, Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 615 (1913).

Die bei verschiedenen Zinnkonzentrationen mit den Zinkpräparaten als Reduktionsmittel erzielten Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Reduktion von Zinn$_{IV}$-chlorid mit Zn und Titration des Zinn$_{II}$-chlorids mit M-blau. Bei allen Versuchen wurden 80—100 *ccm* konz. Salzsäure und 100 *ccm* Wasser vorgelegt; die Reduktion wurde mit 4 *g* Zink, geraspelt oder gepulvert, vorgenommen.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. des Versuchs	Gegeben $SnCl_4$-Lösung *ccm*	Verbraucht M-blaulösung *ccm*	Gefunden SnO_2 *g*	Gegeben SnO_2 *g*	Gefunden Sn *g*	Gegeben Sn *g*
1	20	16,97	0,0193	0,0183	0,0152	0,0144
2	20	18,17	0,0207	0,0183	0,0162	0,0144
3	25	21,50	0,0244	0,0232	0,0192	0,0183
4	25	19,30	0,0220	0,0232	0,0173	0,0183
5	5	1,66	0,0014	0,0020	0,0010	0,0016
6	50	26,79	0,0227	0,0207	0,0197	0,0163
7	50	21,14	0,0179	0,0207	0,0139	0,0163
8	20	10,06	0,0086	0,0083	0,0068	0,0065
9	20	9,75	0,0082	0,0083	0,0065	0,0065
10	20	9,10	0,0077	0,0083	0,0061	0,0065
11	20	8,83	0,0075	0,0083	0,0059	0,0065
12	20	8,62	0,0073	0,0083	0,0058	0,0065
13	20	19,78	0,0167	0,0183	0,0131	0,0144
14	20	21,95	0,0185	0,0183	0,0146	0,0144
15	20	20,80	0,0176	0,0183	0,0139	0,0144

1 *ccm* M-blaulösung = 0,00084 *g* SnO_2, Titer der $\frac{1}{75}$ n-M-blaulösung *lg* 95041.

VIII. Reduktion mit Zink und Titration mit Jodlösung.

Zur Kontrolle wurde die Reduktion mit den verschiedenen Zinkpräparaten wiederholt und die Zinn$_{II}$-chloridlösung mit eingestellter Jodlösung (0,3 n) titriert. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle II (S. 166) zusammengefaßt.

Die zwischen beiden Methoden erzielte Übereinstimmung ist befriedigend.

IX. Aluminium als Reduktionsmittel.

Schließlich wurde noch Aluminium auf seine Verwendbarkeit für die auf die Reduktion folgende Titration mit M-blau untersucht. Alu-

minium-Ionen stören den Ablauf der Reaktion nicht, jedoch sind stets Blindversuche anzustellen, um den Verbrauch des aufgelösten Aluminiums an M-blau zu ermitteln. Verschiedene Aluminiumpräparate zeigten stets verschiedenen, aber in sich konstanten Verbrauch an M-blau, der bei den Titrationen als Korrekturwert abzuziehen ist. Gegen Jodlösung waren die unter den gleichen Bedingungen erzeugten Aluminiumlösungen unwirksam.

Tabelle II.

Reduktion von Zinn$_{IV}$-chlorid mit Zink und Titration des Zinn$_{II}$-chlorids mit Jodlösung. Bei allen Versuchen wurden 20 *ccm* $SnCl_4$-Lösung, 4 *g* Zink, 80—100 *ccm* konz. Salzsäure und 100 *ccm* Wasser vorgelegt.

1	2	3	4	5	6
Nr. des Versuchs	Gegeben SnO_2 *g*	Verbraucht Jodlösung *ccm*	Gefunden SnO_2 *g*	Gefunden Sn *g*	Gegeben Sn *g*
1	0,0083	3,38	0,0084	0,0066	0,0065
2	0,0083	3,43	0,0085	0,0067	0,0065
3	0,0083	3,23	0,0084	0,0066	0,0065
4	0,0083	3,37	0,0080	0,0063	0,0065
5	0,0083	3,74	0,0093	0,0073	0,0065
6	0,0083	3,72	0,0093	0,0063	0,0065
7	0,0083	3,41	0,0084	0,0066	0,0065

Titer der $\frac{1}{30}$ n-Jodlösung: *lg* 48345.

Das Aluminium ist vor dem Gebrauch einer gründlichen Reinigung zu unterziehen. Aluminiumdraht wird zunächst mit Fließpapier, dann mit einem mit Xylol oder Kohlenstofftetrachlorid getränkten Tuch abgerieben, nach der Zerkleinerung in Stücke von etwa 2 *cm* Länge im Rundkolben mit einem der beiden Lösungsmittel geschüttelt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis das Lösungsmittel sauber abfließt. Anschließend wird mit Aceton, dann mit Äther gewaschen, an der Luft und schließlich im Trockenschrank getrocknet.

X. Reduktion mit Aluminium und Titration mit Methylenblau.

Die Arbeitsweise bei Anwendung von Aluminium als Reduktionsmittel ist hier grundsätzlich die gleiche wie die unter Zink beschriebene, nur ist es je nach der Stärke des Aluminiumdrahtes nötig, den Reaktionskolben bei zu stürmischer Reaktion vom Drahtnetz zu nehmen oder gar zu kühlen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III (S. 167) zusammengefaßt.

XI. Reduktion mit Aluminium und Titration mit Jodlösung.

Die Titration mit M-blau nach der Reduktion mit Aluminium wurde ebenfalls durch Titrationen mit Jodlösung nachgeprüft.

Tabelle III.

Reduktion von Zinn$_{IV}$-chlorid mit Aluminium und Titration mit M-blau. Bei allen Versuchen wurden 80—100 *ccm* konz. Salzsäure, 100 *ccm* Wasser und 2 *g* Aluminiumdraht vorgelegt.

1	2	3	4	5	6
Nr. des Versuchs	Gegeben SnO_2 *g*	Verbraucht M-blaulösung *ccm*	Gefunden SnO_2 *g*	Gefunden Sn *g*	Gegeben Sn *g*
1	0,0083	10,59	0,0086	0,0086	0,0065
2	0,0083	10,23	0,0086	0,0068	0,0065
3	0,0083	10,02	0,0086	0,0068	0,0065
4	0,0083	9,82	0,0086	0,0068	0,0065
5	0,0207	27,24	0,0230	0,0183	0,0163
6	0,0207	27,70	0,0234	0,0183	0,0163
7	0,0207	24,38	0,0206	0,0162	0,0163
8	0,0207	25,15	0,0213	0,0168	0,0163
9	0,0083	10,43	0,0088	0,0069	0,0065
10	0,0083	9,63	0,0083	0,0065	0,0065
11	0,0083	11,40	0,0096	0,0075	0,0065
12	0,0083	11,38	0,0096	0,0075	0,0065
13	0,0183	20,93	0,0177	0,0139	0,0144
14	0,0183	21,63	0,0183	0,0144	0,0144

Titer der M-blaulösung: *lg* 95041.

Tabelle IV.

Reduktion von Zinn$_{IV}$-chlorid mit Aluminium und Titration von Zinn$_{II}$-chlorid mit Jodlösung. Bei allen Versuchen wurden 20 *ccm* $SnCl_4$-Lösung, 75 *ccm* konz. Salzsäure und 200 *ccm* Wasser vorgelegt. Zum Reduzieren dienten je 2 *g* Aluminiumdraht.

1	2	3	4	5	6
Nr. des Versuchs	Gegeben SnO_2 *g*	Verbraucht Jodlösung *ccm*	Gefunden SnO_2 *g*	Gefunden Sn *g*	Gegeben Sn *g*
1	0,0083	3,20	0,0083	0,0065	0,0065
2	0,0083	3,65	0,0085	0,0067	0,0083
3	0,0083	3,74	0,0094	0,0074	0,0065
4	0,0083	3,70	0,0094	0,0074	0,0065
5	0,0083	3,30	0,0088	0,0074	0,0065

Titer der $\frac{1}{30}$ n-Jodlösung: *lg* 48345.

Unter der großen Zahl der ausgeführten Titrationen sind häufig viel zu niedrige Ergebnisse erzielt worden, die auf mangelnde Reduktion oder Verflüchtigung von $SnCl_4$ zurückgeführt werden können, da auch bei Titrationen mit Jodlösung derartige Fehlerergebnisse zu verzeichnen sind. Die Dauer der Auflösung sowohl bei Zink als auch bei Aluminium ist trotz gleicher Versuchsbedingungen oft sehr verschieden. Um die Verflüchtigung von ZinnIV-chlorid aus reinen ZinnIV-lösungen zu verhüten, ist ein Zusatz von 2—3 *g* NaCl (KCl) vor der Reduktion zu empfehlen. da in Gegenwart größerer Mengen Alkali die Flüchtigkeit stark herabgesetzt wird.

XII. Einwirkung von Fremdsalzen auf den Verlauf der Titration.

Nachdem festgestellt worden war, daß die Titration des ZinnII-chlorids mit M-blau mit dem gleichen Erfolg wie jene mit Jodlösung angewendet werden kann, wurde noch die Einwirkung von Fremdsalzen auf den Verlauf der Titration untersucht.

Atack[1]) gibt an, „daß die Gegenwart von Antimon nicht auf den Vorgang einwirkt, der daher für die schnelle Bestimmung von Zinn in Weißmetallen, die kein Kupfer enthalten, da Cuprochlorid ebenfalls M-blau reduziert, benutzt werden kann. Die Methode wird nicht gestört durch die Gegenwart von Eisen, Zink, Mangan, Wismut, Blei, Aluminium; sie kann nicht in Gegenwart von Titan, Wolfram, Molybdän oder Vanadin benutzt werden".

Wie E. Knecht[2]) mitteilt, kann das M-blau auch zur quantitativen Bestimmung von Molybdän[3]), Vanadin und Chrom[4]) benutzt werden. Anweisungen für die Ausführung dieser Bestimmungen geben Knecht und Hibbert[5]). Wolfram wird nach diesen Angaben mit EisenIII-alaun[6]) titriert.

Die Angaben Atacks in bezug auf antimon-, blei-, wismut-, kupfer- und manganhaltige ZinnII-chloridlösungen fanden ihre Bestätigung durch die angestellten Versuche, die in Tabelle V (S. 169) zusammengefaßt sind.

Wie die Tabelle V zeigt, stören Antimon-, Blei-, Wismut- und Mangan-Ionen nicht bei der Titration des ZinnII-chlorids mit M-blau. Soll die Reduktion von ZinnIV-chlorid in Gegenwart von Antimon-, Blei- oder Wismut-Ionen ausgeführt werden, so wird zweckmäßig mit Aluminium

[1]) Journ. of. Dyers and Col. **29**, 10 (1913); Neumann und Murphy, Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 615 (1913). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 735 (1913). — [3]) E. Knecht und F. W. Atack, Analyst **36**, 98 (1911); vgl. R. B. Moore, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, S. 80, 224 (1927). — [4]) F. W. Atack, Analyst **38**, 99 (1913); vgl. diese Ztschrft. **58**, 222 (1919). — [5]) New Reduction Methods S. 19, 80 (Mo); S. 20, 74, 81 (V und Cr). — [6]) New Reduction Methods, S. 18, 79 (W); Analyst **36**, 96 (1911); vgl. diese Ztschrft. **62**, 303 (1923).

reduziert, weil in diesem Fall Zinn nicht schwammig abgeschieden wird und sich mit dem Metallschwamm des Begleitmetalles vermischen und so der Auflösung entgehen kann. Das abgeschiedene Begleitmetall löst sich nur sehr langsam auf und kann auf einer Jenaer Fritte abgesaugt, die Lösung nochmals reduziert und mit M-blau titriert werden.

Tabelle V.

Bei den Versuchen 13—17 wurden je 5 *ccm* Zinn IV-chloridlösung (= 0,0127 *g* SnO_2) vorgelegt.

1	2	3	4	5	6	
Nr. des Versuchs	Verwendet Zn *g*	Verwendet Al *g*	Gegeben Fremdmetall *g*	Verbraucht M-blaulösung *ccm*	Gefunden SnO_2 *g*	Bemerkung
1	4	—	0,005 Cu	3,47	—	Das abgeschiedene Kupfer wurde in der Lösung belassen.
2	4	—	0,005	3,86	—	
3	—	2	0,0125	4,70	—	
4	4	—	0,005 Pb	0,10	—	Pb in der Lösung.
5	—	2	0,0125	0,04	—	Alles Pb gelöst.
6	4	—	0,0125	0,08	—	
7	4	—	0,005 Bi	0,13	—	Bi in der Lösung.
8	4	—	0,005	0,14	—	
9	2	—	0,0125 Mn	0,06	—	Mn wurde nicht abgeschieden.
10	—	2	0,0125	0,04	—	
11	—	2	0,0125 Sb	0,04	—	Sb nicht ganz gelöst.
12	2	—	0,0125	0,08	—	Sb nicht abgeschieden.
13	2	—	0,0125 Pb	11,30	0,0132	Pb gelöst.
14	—	2	0,0125 Bi	12,36	0,0150	Bi in der Lösung, wirkt entfärbend.
15	—	2	0,0125 Bi	12,61		
16	—	2	0,0125 Sb	14,00	0,0168	Sb in der Lösung.
17	2	—	0,0125 Mn	9,95	0,0120	Mn nicht abgeschieden.

1 *ccm* M-blaulösung = 0,0012 *g* SnO_2.

Da im allgemeinen nur Antimon, Mangan und Blei als Antimonat, Manganat oder Plumbit in den wäßrigen zinnhaltigen Auszug eines Superoxydaufschlusses gelangen, von denen Mangan (Antimon) bei der Reduktion nicht abgeschieden wird, kommt das Abfiltrieren ausgeschiedenen Metalles nur für Blei (Antimon) in Betracht, so daß Antimon-, Blei-, Wismut- und Manganverbindungen neben Zinnverbindungen in einer Probe vorhanden sein können, ohne die Ergebnisse der Zinnbestimmung durch Titration mit M-blau zu beeinflussen.

Bleiben die Begleitmetalle neben ZinnII-chlorid in der zu titrierenden Lösung, so wird infolge der Auflösung des Metalles und des dabei entwickelten Wasserstoffes zuviel M-blau verbraucht. Für weniger genaue Analysen könnte das Begleitmetall neben ZinnII-chlorid während der Titration in der Lösung belassen werden, wie die Versuche der Tabelle V (S. 169) erweisen.

Wolfram-, molybdän- und vanadinhaltige Lösungen verbrauchen nach der Reduktion mit Zink oder Aluminium M-blau und dürfen daher bei der Reduktion des ZinnIV-chlorids und der darauffolgenden Titration des ZinnII-chlorids nicht zugegen sein. Um die Größe des Fehlers, der durch Anwesenheit von Wolfram-, Molybdän- und Vanadinverbindungen verursacht wird, darzustellen, sind die entsprechenden Versuche in Tabelle VI zusammengefaßt worden.

Tabelle VI.

Bei allen Versuchen wurden 80—100 *ccm* konz. Salzsäure, 100 *ccm* Wasser und 4 *g* Zink vorgelegt.

1	2	3	1	2	3
Nr. des Versuchs	Gegeben Fremdmetall *g*	Verbraucht M-blaulösung *ccm*	Nr. des Versuchs	Gegeben Fremdmetall *g*	Verbraucht M-blaulösung *ccm*
1	0,0026 W	0,08	11	0,05 V	33,15
2	0,0026 W	0,08	12	0,05 V	32,45
3	0,013 W	1,85	13	0,0024 Mo	1,12
4	0,013 W	4,50	14	0,0024 Mo	1,18
5	0,0024 V	0,14	15	0,012 Mo	19,96
6	0,0024 V	0,13	16	0,012 Mo	16,95
7	0,012 V	19,88	17	0,012 Mo	16,30
8	0,012 V	23,92	18	0,05 Mo	33,90
9	0,012 V	24,28	19	0,05 Mo	39,07
10	0,012 V	23,05			

1 *ccm* M-blau = 0,0009 *g* Sn.

Zur Nachprüfung der allgemein gehaltenen Angabe von F. Leutwein[1]), daß Wolfram bis zu ¼ des Zinngehaltes nicht störe, wurden entsprechende Versuche ausgeführt, die in Tabelle VII (S. 171) aufgeführt sind.

Die Reduktion der Wolframatlösungen wurde entsprechend den Vorschriften zur Reduktion der ZinnIV-chloridlösungen vorgenommen.

Die Prozentgehalte der Spalte 3 wurden unter der Annahme berechnet, daß die gegebenen Gramme W in 1 *g* Substanz enthalten seien.

[1]) Diese Ztschrft. **120**, 236 (1940).

In Spalte 4 ist der vierfache Betrag des Wolframprozentgehaltes (Spalte 3) als Zinngehalt eingesetzt worden, in Spalte 5b ist der aus dem verbrauchten M-blau berechnete scheinbare Gehalt an Sn eingesetzt worden, in Spalte 5a ist derselbe zu dem aus dem vierfachen Wolframgehalt berechneten Zinngehalt hinzugefügt worden. Die Werte der Spalte 5a zeigen, um welche Beträge der Zinngehalt einer Lösung durch mittitriertes Wolfram erhöht werden kann.

Auf Grund der Versuche von Tabelle VII können maximal 0,25% W neben der 4- und mehrfachen Menge Zinn in einer Lösung, die mit M-blau titriert werden soll, vorhanden sein, da die Erhöhung des Zinnwertes

Tabelle VII.

1	2	3	4	5		6	7
Gegeben Wolframatlösung *ccm*	Gegeben W *g*	Gegeben W %	4 × % W = % Sn	Erhöhung des Sn-%-Gehaltes auf % Sn a	um % Sn b	Verbraucht M-blaulösung *ccm*	Färbung der Lösung
20	0,0520	5,20	20,80	—	—	—	Kein Umschlag zu erkennen.
10	0,0260	2,60	10,40	10,94	0,54	5,80	Lösung stark blau.
5	0,0130	1,30	5,20	5,38	0,18	2,10	Kräftig blau.
5	0,0130	1,30	5,20	5,51	0,31	3,65	
4	0,0104	1,04	4,16	4,47	0,31	3,60	Deutlich blau.
3	0,0078	0,78	3,12	3,34	0,22	2,55	Deutlich blau.
2	0,0052	0,52	2,08	2,26	0,18	2,15	Kräftig zartblau.
1	0,0026	0,26	1,04	1,12	0,08	0,70	Deutlich zartblau.

1 *ccm* M-blaulösung = 0,0009 *g* Sn.

noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Die gleiche Menge Wolfram kann neben geringeren Zinngehalten den wahren Zinngehalt auf das Doppelte steigern, bzw. nicht vorhandenes Zinn vortäuschen, so daß für genaue Analysen Wolfram und Zinn zu trennen sind.

Die bei der Reduktion des Wolframs mit Zink auftretende Blaufärbung kann als Maßstab für die erforderlich werdende Zinn-Wolfram-Trennung dienen. Bei einem Wolframgehalt von 1% ist die Lösung (Volumen etwa 250 *ccm*) deutlich blau gefärbt, bei 0,5 % W ist die Färbung kräftig zartblau und bei 0,25% W ist sie noch als deutlich zartblau anzusprechen. Die Bestimmung des Wolframs kann im letzten Fall unterlassen werden[1]), andernfalls ist der Wolframgehalt zu berücksichtigen.

[1]) Wenn eine reichliche Zinnabscheidung eingetreten ist.

XIII. Einwirkung der durch den Natriumsuperoxydaufschluß in die Lösung gelangenden Fremdstoffe auf den Titrationsverlauf.

Anschließend wurde nachgeprüft, ob das beim Schmelzen mit Natriumsuperoxyd in Lösung gehende Eisen- bzw. Nickelhydroxyd bei der Titration mit M-blau Fehler verursachen kann.

Die als Blindversuche ausgeführten Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Eisen- oder Nickeltiegel, bei denen Eisen oder Nickel ins alkalische Filtrat gelangte, verursachten nach dem Ansäuern der Lösung keinen Mehrverbrauch an M-blau, so daß der Reduktion und Titration ein Superoxydaufschluß im Eisen- oder Nickeltiegel vorausgehen kann.

Den Rückstand vom Auslaugen der Superoxydschmelze mit Wasser filtriert man zweckmäßig auf einen Büchnertrichter mit zwei Filtern Nr. 575, etwa aus kieselsäurereichen Proben ausfallende Kieselsäure mit zwei Filtern Nr. 604 von Schleicher & Schüll. Während der Reduktion ausfallende Kieselsäure verursacht Stoßen im Reaktionskolben und verzögert die Reduktion, übt aber sonst keine störende Wirkung[1]) auf den Verlauf der Titration aus.

Zusammenfassung.

Das von Atack eingeführte Verfahren zur Bestimmung des ZinnII-chlorids mit M-blau wurde nachgeprüft und der quantitative Ablauf der Reaktion durch gewichtsanalytische Einstellung der ZinnIV-chloridlösung und durch Kontrolle auf jodometrischem Wege bestätigt.

Wolframate, Vanadate und Molybdate stören nach erfolgter Reduktion die Titration und dürfen daher nicht zugegen sein. Das Verfahren der Titration von ZinnII-salzen mit M-blau ist nur für die Analyse von wolframfreien Zinnerzen geeignet, nicht aber für die Analyse von Zinn-Wolframerzen. Das Verfahren ist jedoch zur Zinnbestimmung immer anwendbar, wenn die Abwesenheit von Wolfram festgestellt wurde. Auf Grund der bei der Reduktion in Gegenwart von Wolfram eintretenden Blaufärbung kann die An- bzw. Abwesenheit von Wolfram erkannt werden, so daß man dann gegebenenfalls die Titration des ZinnII-chlorids mit M-blau ausführen kann.

Bei veränderter Arbeitsweise[2]) besteht die Möglichkeit, die Titration des ZinnII-chlorids mit M-blau auch bei der Analyse von Zinn-Wolframerzen auszuführen. Die entsprechenden Untersuchungen werden später mitgeteilt werden.

Sind Blei-(Antimon)-verbindungen neben Zinn in der Probe enthalten, so muß das bei der Reduktion mit Aluminium abgeschiedene

[1]) Die störende Wirkung der Adsorption des M-blaus durch Kieselsäure beginnt erst, nachdem das Reduktionsmittel quantitativ oxydiert worden ist. — [2]) F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 259 (1923).

Metall abfiltriert und die Reduktion wiederholt werden. Wismut- und Kupferverbindungen bleiben bei einem Superoxydaufschluß im Rückstand, andernfalls muß die bei der Reduktion abgeschiedene Metallmenge ebenfalls abfiltriert und die Reduktion wiederholt werden. Mangan-Ionen stören nicht, ebensowenig Alkalien und Eisen und Nickel in den Mengen, in denen sie durch Aufschluß in die Lösung gelangen.

Freiberg/Sa., den 27. März 1941.

Zur Kenntnis der Peroxydasen.

2. Über das Vorkommen von Peroxydasen in pflanzlichen und tierischen Stoffen.

Von

W. Diemair und H. Häusser.

Mitteilung aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie Frankfurt am Main.

[Eingegangen am 12. Juni 1941.]

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) wurde über ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Peroxydasen mit l-Ascorbinsäure berichtet, das eine eindeutige Bestimmung kleinster oxydatischer Wirksamkeiten gestattet. Die Reaktionsbedingungen wurden unter Berücksichtigung der Einflußnahme der Wasserstoffperoxydmenge, der Temperatur und des Säuregrades festgelegt, diejenige von Kaliumcyanid und Tannin wurde verfolgt; unberücksichtigt blieb das Verhalten von Eisen und dasjenige der l-Ascorbinsäure unter den gewählten Versuchsbedingungen. O. Warburg[2]) und H. Wieland[3]) haben sich eingehend mit der Kinetik der Oxydationsvorgänge in der lebenden Zelle mit eisenhaltigen Atmungsfermenten beschäftigt und neue Vorstellungen über die Eisenkatalyse entwickelt, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden soll. W. Brandrup[4]) konnte neuerdings zeigen, daß beim Peroxydasenachweis mit Benzidin in essigsaurer Lösung die Empfindlichkeitsgrenze bei etwa 0,005 γ Eisen II-chlorid liegt, und er sieht in dieser Beobachtung die Möglichkeit zu einer Testreaktion für Peroxydasen.

Im Hinblick auf den natürlichen Eisengehalt der später in die Untersuchung miteinbezogenen Pflanzenauszüge war die Prüfung des Einflusses

[1]) Diese Ztschrft. **122**, 12 (1941); vgl. Berichtigung diese Ztschrft. **122**, 160 (1941). — [2]) Vgl. C. Oppenheimer und R. Kuhn, Lehrbuch der Enzyme, Leipzig: G. Thieme (1927). R. Ammon und W. Dirscherl, Fermente, Hormone, Vitamine. Leipzig: G. Thieme (1937). — [3]) Vgl. C. Oppenheimer und R. Kuhn, a. a. O. — [4]) Pharm. Zentralhalle **80**, 177, 246, 366 (1939); vgl. diese Ztschrft. **120**, 70 (1940).

von Eisen auf den bekanntgegebenen Reaktionsablauf von Wichtigkeit. Dabei wurde gefunden, daß bei Einhaltung der geschilderten Versuchsbedingungen und in Abwesenheit von Peroxydaseenzym die Farbstoffausscheidung quantitativ verfolgt werden kann; dies geht aus der nachfolgenden Übersicht (Tabelle I) hervor:

Tabelle I.

Der Einfluß von EisenII-chlorid auf die Farbstoffausscheidung.

EisenII-chlorid γ	d *cm*	D %	e	F. Z.
0,125	2,00	48,8	0,156	0,66
0,250	1,00	52,2	0,282	1,77
0,500	1,00	30,8	0,511	3,78
0,750	1,00	19,6	0,708	5,50
1,000	1,00	12,2	0,914	7,30

d = Dicke der Küvette, D = Lichtdurchlässigkeit
e = Extinktionskoeffizient, F. Z. = Farbstoffzahl in *ccm*.

Der Kurvenverlauf (Abb. 27) zeigt, daß die Farbstoffausscheidung mengenmäßig verfolgt werden kann und daß eine direkte Beziehung zwischen Farbstoffausscheidung und Eisengehalt besteht; daraus kann weiterhin gefolgert werden, daß auch die bei der Benzidinreaktion ansprechenden Eisenmengen nach dem colorimetrischen l-Ascorbinsäure-2,6-Dichlorphenolindophenolverfahren bestimmbar sind.

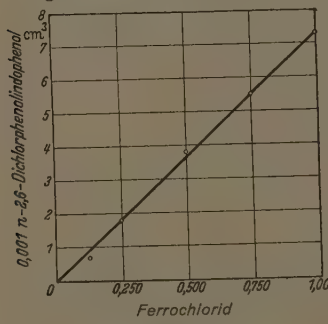


Abb. 27.
Der Einfluß von Ferrochlorid auf die Farbstoffausscheidung.

Der Einfluß der Peroxydase auf l-Ascorbinsäure. Es war auch noch die Frage experimentell zu beantworten, ob und inwieweit die l-Ascorbinsäure durch die Peroxydase angegriffen würde. Dazu wurde zunächst die Einflußnahme des Wasserstoffperoxyds unter den üblichen Bedingungen in der Weise verfolgt, daß eine Rübenperoxydaselösung (F.Z. = 5,6 für 1 *ccm*) mit bekannten Mengen l-Ascorbinsäure und Wasserstoffperoxyd versetzt und die peroxydatische Wirksamkeit in gewissen Zeitabständen gemessen wurde. Die Enzymreaktion wurde durch Tannin unterbrochen.

Arbeitsgang. 4 *ccm* 0,05%ige l-Ascorbinsäurelösung werden mit 10 *ccm* doppelt destilliertem Wasser versetzt; die Lösung wird nun mit

Natriumacetat-Essigsäure auf den p_H-Wert 6,0 eingestellt; zu diesem Gemisch werden 2 *ccm* 0,5%iges Wasserstoffperoxyd gegeben. Nach 30 Min. wird der Reduktionswert der l-Ascorbinsäure gemessen (0-Versuch). Dabei wurde festgestellt, daß Wasserstoffperoxyd unterschiedlich auf l-Ascorbinsäure einwirkt, was in den wechselnden Mengen an gebildeter Mono- und Didehydroascorbinsäure begründet liegt. Demgegenüber wurden bei Zugabe des Peroxydaseenzyms, unter den gleichen Bedingungen, gut übereinstimmende Werte erhalten, die aussagen, daß die Peroxydase die l-Ascorbinsäure nicht angreift, sondern sogar eine gewisse Schutzwirkung gegenüber Wasserstoffperoxyd bietet (Tabelle II).

Tabelle II.
Der Einfluß der Peroxydase auf l-Ascorbinsäure.

Peroxydaselösung *ccm*	Verbrauch an 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Lösung	l-Ascorbinsäure *mg* in 100 *ccm*
—	10,9	0,960
—	7,0	0,615
—	2,8	0,246
—	5,4	0,479
2,0	21,3	1,870
2,0	22,2	1,950
2,0	22,4	1,970
2,0	22,4	1,970

Bei der biologischen Bedeutung der Oxydasen im Zellgeschehen und damit für die im lebenden Zellorganismus sich abspielenden verschiedenartigen chemischen, physikalisch-chemischen und biologischen Reaktionsabläufe bei der Lagerung von Obst oder Gemüse im Kühlhaus wurde versucht, die Einflußnahme der hier vorliegenden Umweltbedingungen (Temperatur) und der gelegentlich verwendeten Kühl-Schutzgaslagerung genau zu verfolgen; das Verhalten der Peroxydasen gegen CO_2 und O_2, gegen Acetaldehyd und Äthylen[1]) war von besonderem Interesse. Konnten doch L. J. Lynch und R. P. Scholar[2]) auf Grund zahlreicher Beobachtungen annehmen, daß Äthylen als ein Co-Enzym der Oxydasen wirksam sei, und zwar sowohl bei der künstlichen als auch bei der natürlichen Reife. Solchen Schutzgasen fällt also eine besondere Rolle bei den Reifungsvorgängen und den damit verbundenen Oxydationsreaktionen zu, was weiterhin von entscheidender Bedeutung für den Kühlvorgang und für die Lagerungsmaßnahmen und schließlich auch für die Lagerfestigkeit des Gutes ist.

[1]) Vgl. W. Diemair, Die Haltbarmachung von Lebensmitteln, Stuttgart: F. Enke (1941). — [2]) Proc. Roy. Soc. Queensland 47, 18 (1936).

Versuchsanstellung. In je 5 *ccm* Peroxydaselösung (selbsthergestellte Rübenperoxydase) werden die angewendeten Gase eingeleitet (Acetaldehyd wird tropfenweise zugegeben); die Aktivität der Peroxydase wird nach verschiedenen Zeitabständen in bekannter Weise ermittelt (Tab. III, Abb. 28 u. 29).

Tabelle III.

Der Einfluß verschiedener Gase auf die peroxydatische Wirksamkeit.

Sauerstoff		Stickstoff		Leuchtgas		Äthylen	
Einwirkungszeit Min.	F. Z.	Einwirkungszeit Min.	F. Z.	Einwirkungszeit Min.	F. Z.	Einwirkungszeit Min.	F. Z.
0	4,3	0	4,3	0	4,3	0	6,1
0,5	3,3	60	4,0	0,5	3,0	0,5	6,1
1,5	3,0	120	4,0	10,0	1,8	1,5	6,1
10,0	3,0	180	4,0	60,0	1,3	2,0	5,4
120,0	2,9	—	—	120,0	1,2	15,0	4,0

Luft		Kohlendioxyd		Acetaldehyd	
Einwirkungszeit Min.	F. Z.	Einwirkungszeit Min.	F. Z.	Angewendete Menge *ccm*	F. Z.
0	5,6	0	5,6	0	7,3
60	5,4	60	4,5	0,003	6,5
120	5,2	120	4,2	0,060	4,6
180	5,6	180	4,2	0,120	3,4
240	5,5	—	—	—	—

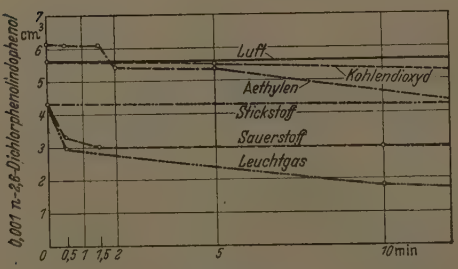


Abb. 28.
Der Einfluß verschiedener Gase auf die Peroxydasewirkung.

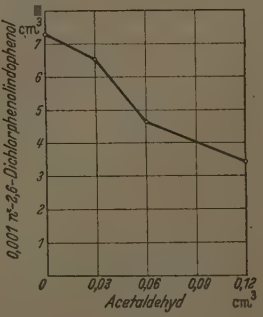


Abb. 29.
Acetaldehyd und Peroxydasewirkung.

In den Versuchsergebnissen kommt klar zum Ausdruck, daß Äthylen, Leuchtgas und Acetaldehyd eine stark hemmende Wirkung ausüben,

ferner, daß bei Einwirkung von Kohlensäure in den ersten Stunden ein geringer Abfall der peroxydatischen Wirksamkeit eintritt, während bei Sauerstoffzufuhr schon nach wenigen Sekunden das Peroxydaseenzym stark gehemmt wird; mehrstündige Einwirkung von Stickstoff und Luft verändert die peroxydatische Wirksamkeit nicht; eine Aktivierung des Peroxydaseenzyms war in keinem Fall zu beobachten.

In diesem Zusammenhang wurde auch das Verhalten der Rübenperoxydase gegenüber sehr tiefen Temperaturen verfolgt, nachdem allgemein bekannt ist, daß Oxydationsenzyme äußerst unempfindlich gegen tiefe Temperaturen sind. Dies war insofern von Interesse, als bei den neuzeitlichen Schnellgefrierverfahren Temperaturen um —20 bis —30° C zur Anwendung kommen, deren Einflußnahme auf die Oxydationsenzyme bisher nicht genauer verfolgt worden ist. Für diese Untersuchungen wurden frische Preßsäfte in einem weiten Reagensglas in einer Eis-Kochsalz-Mischung bei —12 bis —15° C in einer Thermosflasche verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt; in verschiedenen Zeitabständen wurde dann der Peroxydasegehalt ermittelt (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Der Einfluß tiefer Temperaturen auf die Peroxydasen verschiedener Preßsäfte.

Ausgangsmaterial	F. Z. im Frischsaft	F. Z. nach 14 Tagen	F. Z. nach 36 Tagen
Äpfel	0,60	0,57	0,60
Dickwurz	83,00	76,00	78,00
Kartoffel	100,00	84,00	48,00
Rohmilchserum	17,00	17,00	14,00

F. Z. = Farbstoffzahl in Kubikzentimetern für 1 *ccm* Lösung.
Die Zahlen stellen Mittelwerte aus 6 Bestimmungen dar.

Aus der Übersichtstabelle geht die Unempfindlichkeit der Peroxydasen gegenüber tiefen Temperaturen hervor. Nur der Kartoffelpreßsaft zeigt eine nicht unbedeutende Abnahme. Lauchsaft, der 24 Stdn. lang bei —70° C in Kohlensäureschnee ausgefroren und aufbewahrt worden war, zeigte nach Ablauf dieser Zeit keinerlei Veränderung in der peroxydatischen Wirksamkeit. Nur nach wiederholtem Auftauen und Ausgefrieren trat eine Abnahme der Peroxydasewirkung ein, was aber durch die wiederholte Berührung mit Luftsauerstoff und durch die Einflußnahme der Zimmertemperatur bedingt ist.

Bei der Bedeutung der Oxydasen für die bei der Herstellung, Haltbarmachung und Lagerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen eintretenden Umsetzungen wurde in Fortführung der Versuche die per-

oxydatische Wirksamkeit in verschiedenen Lebensmitteln überprüft. Es wurde eine Reihe Stoffe mit der gleichen Arbeitsweise wie in der vorangegangenen Mitteilung untersucht, und zwar waren dies:

1. pflanzliche Stoffe: Kartoffel, Dickwurz, Lauch, Meerrettich, Weiße Rüben, Petersilie und Tulpen (Zwiebel, Stengel, Blätter und Blüten).

2. tierische Stoffe: Rind-, Kalb- und Schweinefleisch, Rohmilch. Hier handelte es sich zunächst nur um orientierende Versuche zur Aufklärung über die Mitbeteiligung der Peroxydasen an dem Stoffwechsel kranker Tiere; so stammte das Rindfleisch von einem „wäßrigen" Rind, das Schweinefleisch von einem Tier „mit Knochenbruch", das Kalbfleisch von einem Tier „mit Gelbsucht"[1]).

Herstellung der Preßsäfte. Etwa 100—200 *g* Ausgangsmaterial werden fein gesäubert, geschält, auf einer Glasreibe verrieben oder in einer Porzellanreibschale zerquetscht, auf einer Porzellanpresse für homöopathische Zwecke abgepreßt und zentrifugiert. Damit war jegliche Berührung mit Metallteilen ausgeschlossen. Das Fleisch wurde in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und ebenfalls auf einer Porzellanpresse abgepreßt; von der Milch wurde das nach H. Kluge[2]) gewonnene Grenzserum mit Ammoniumchlorid untersucht. In den so erhaltenen Lösungen wird unmittelbar oder bei zu starker peroxydatischer Wirksamkeit nach der Verdünnung in bekannter Weise die Peroxydaseaktivität ermittelt; die erhaltenen Werte sind in Tabelle V (S. 179) zusammengefaßt.

Die in der Übersicht (Tabelle V) zusammengefaßten Werte geben eine anschauliche Vorstellung über das Vorkommen der Peroxydasen und deren mengenmäßige Verteilung in den einzelnen Stoffen. Es ist daraus zu entnehmen, daß die geprüften Stoffe sich hinsichtlich ihres Gehaltes an Peroxydasen deutlich voneinander unterscheiden. Beim Vergleich fällt der schon wiederholt in der Literatur angegebene hohe Gehalt an Peroxydasen beim Meerrettich auf, dem erst in weitem Abstand Weiße Rüben und Petersilie folgen; dann reihen sich Kartoffel, Dickwurz und Lauch an, deren Peroxydasewert in der gleichen Größenordnung liegt. Interessant ist die Verteilung der peroxydatischen Wirksamkeit bei der Tulpe; in den Blütenblättern ist das Oxydationsenzym nur in verschwindend kleiner Menge vertreten, dort aber, wo reges Wachstum

[1]) In weiteren Versuchen soll mit dieser Reaktion den Störungen im Enzymhaushalt beim Krebs nachgegangen werden; sind doch genug Hinweise dafür vorhanden, daß z. B. spezifische Oxydasen im carcinomatösen Organismus fehlen oder gehemmt sind; (vgl. K. Hinsberg, Chemie und Krebs. Berlin: Verlag Chemie (1940). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 71, 405 (1936).

herrscht und Nahrungsstoffe transportiert oder abgelagert werden, erhöht sich der Gehalt an Peroxydasen deutlich.

Der Peroxydasegehalt in tierischen Geweben ist durchweg geringer und zeigt hier recht auffallende Unterschiede bei den einzelnen Fleischarten; hier fällt der niedrige Peroxydasewert bei Kalbfleisch auf, das von einem kranken Tier (Gelbsucht) stammt.

Tabelle V.

Der Peroxydasegehalt pflanzlicher und tierischer Stoffe in γ Peroxydase in 100 *ccm* Saft.

1 *ccm* Farbstoff = 0,0145 γ Peroxydase, bezogen auf eine P. Z. (Purpurogallinzahl) = 3000.

Ausgangsstoff	Angewendete Menge *ccm*	Peroxydasegehalt γ in 100 Teilen
Pflanzliche Stoffe.		
Kartoffel	0,040	141
Dickwurz	0,040	135
Lauch	0,050	141
Meerrettich	0,001	3480
Weiße Rüben	0,010	710
Petersilie	0,020	388
Tulpen		
Blütenblätter	0,400	10
Stengel	0,050	40
Blätter	0,050	76
Zwiebel	0,050	101
Äpfel	6,000	0,9
Tierische Stoffe.		
Kalbfleisch	0,500	8,4
Rindfleisch	0,050	51,0
Schweinefleisch	0,150	16,0
Rohmilchserum	0,400	25,0

In den vorangegangenen Untersuchungen ist mittels der 2,6-Dichlorphenol-Indophenol-l-Ascorbinsäurereaktion gezeigt worden, daß der Peroxydasegehalt in pflanzlichen Stoffen ein recht beachtlicher sein kann. Wenn auch die der Menge nach hervortretenden, vielfach nur in Spuren auffindbaren Enzymstoffe nur schwer erfaßbar und wohl infolge der vielseitigen Arbeitsgänge und Temperatureinflüsse nicht mehr in ihrer vollständigen Wirksamkeit erhalten sind und sein sollen, so spielen sie trotzdem bei der Herstellung von Lebensmittelkonserven infolge ihrer physiologischen Wirkung und infolge ihrer biochemischen Wirkung bei der Lagerung z. B. von Trockengemüse eine nicht unwesentliche Rolle. Man könnte vielleicht sogar den Enzymgehalt mit als Gütemerkmal für die

Unversehrtheit und damit für die schonende Behandlung und Vorbehandlung von Trockengemüse heranziehen. Zur Erhärtung solcher Vorstellungen wurde eine Reihe von Trockengemüsen der verschiedensten Herkunft und des verschiedensten Alters auf ihren Peroxydasegehalt untersucht.

Zu diesem Zwecke wurden die Gemüse zu einem feinen Pulver gemahlen und davon je 20 *g* mit 200 *ccm* Wasser übergossen, 3—4 Stdn. quellen gelassen und auf der Presse für homöopathische Zwecke abgepreßt. Der Preßsaft wurde nach dem Einstellen auf einen p_H-Wert von 6,0 (mit Natriumacetat-Essigsäurelösung) in einem Meßkölbchen auf 200 *ccm* aufgefüllt, die Lösung zentrifugiert und darin der Peroxydasegehalt in bekannter Weise ermittelt (Tabelle VI).

Tabelle VI.

Peroxydasegehalt von Trockengemüse.
γ in 100 *g* Trockengemüse.

Ausgangsstoff	Peroxydasegehalt	Ausgangsstoff	Peroxydasegehalt
Schnittbohnen I 2 Monate gelagert . .	8,85	Weißkohl II (Preßwürfel) 3 Wochen gelagert	290,00
Schnittbohnen II 2 Monate gelagert . .	4,10	Weißkohl I (Preßwürfel) 3 Wochen gelagert	1335,00
Schnittbohnen II 2 Jahre gelagert . . .	1,84	Wirsing I (Preßwürfel) 3 Wochen gelagert .	363,00
Grünkohl II 1 Jahr gelagert . . .	3,78	Wirsing (Hordentrockner) 1 Jahr gelagert	2,90
Karotten II 5 Monate gelagert . .	1,98	Wirsing I (Bandtrockner) 1 Jahr gelagert	17,10
Lauch, grün II 3 Monate gelagert . .	190,00	Zwiebel, geschleuderte Rohware, 1 Jahr gelagert	3,70
Lauch, weiß II	142,00	Zwiebel, ungeschleuderte Rohware, 1 Jahr gelagert	2,00
Petersilie 2 Monate gelagert . .	151,00	Zwiebel II 2 Monate gelagert .	12,00
Sellerieblätter 2 Monate gelagert . .	77,00	Weißkohl mit 2%iger Metaphosphorsäure ausgezogen	6,10
Weißkohl 2 Monate gelagert . .	20,40		
Weißkohl mit Hygronährschutz behandelt	4,00		
Weißkohl II 14 Monate gelagert .	192,00		

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß bei der Lagerung der Trockengemüse[1]) mit einem Rückgang der peroxydatischen Wirksamkeit

[1]) Das gesamte Untersuchungsmaterial wurde in freundlicher Weise von verschiedenen Konservenfabriken zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

zu rechnen ist. Man kann weiterhin daraus folgern, daß das Ausgangsmaterial durch einen recht schwankenden Peroxydasegehalt, bedingt durch die zahlreichen nicht immer zu beeinflussenden Umstände und Umweltbedingungen (Standort, Rasse, Kultur, Boden-, Düngungs- und Witterungsverhältnisse zur Zeit der Reife und der Ablieferung), ausgezeichnet ist. Erntebedingungen und Reifezustand sowie die konserventechnische Verarbeitung bedingen gleichfalls Unterschiede im nachweisbaren Peroxydasegehalt. Grundsätzlich geht aber aus diesen Befunden auch hervor, daß durch die Vorbehandlung des Gemüses (Waschen, Zerkleinern, Überbrühen) ein Teil der Peroxydasen abgetötet wird, ferner, daß das Schicksal der Peroxydaseenzyme mitbeeinflußt wird durch das angewendete Trocknungsverfahren (Hordentrocknung, Bandtrocknung, Vakuumtrocknung, Sprühwalzentrocknung), worüber weitere systematische Untersuchungen Aufklärung bringen sollen.

Einleitend wurde auf die Beeinflussung der l-Ascorbinsäure-2,6-Dichlorphenol-Indophenolreaktion durch Eisen hingewiesen und gezeigt, daß die Farbstoffausscheidung in direkter Beziehung zum Eisengehalt stehen kann. Zur Erhärtung dieser Befunde und zur Aufklärung, inwieweit die ermittelte peroxydatische Wirksamkeit ausschließlich durch die vorhandene Fermentmenge und nicht durch etwaige Eisenspuren verursacht wird, wurde bei einigen Trockengemüsen der Peroxydasegehalt neben dem Eisengehalt bestimmt. In der Übersichtstabelle VII (S. 182) sind die Peroxydasemengen, ausgedrückt in absoluter Farbstoffmenge, festgehalten und daneben die ermittelten Eisenmengen und diejenigen Eisenmengen, die erforderlich sind, um eine dem Wirkungsgrad der gefundenen Peroxydase entsprechende Farbstoffausscheidung zu erzielen.

Es zeigt sich hierbei, daß nur im Grünkohl, Wirsing und bei Zwiebeln die peroxydatische Wirksamkeit außerordentlich gering ist, daß aber der Eisengehalt über der zur Bildung der Farbstoffmenge notwendigen Menge liegt, wodurch zum Ausdruck kommt, daß die unter 4 γ ermittelte peroxydatische Wirksamkeit zum größten Teil auf die mitanwesenden Eisenmengen zurückgeführt werden muß.

Zusammenfassung.

1. Die Annahme, daß die l-Ascorbinsäure von der Rübenperoxydase ebensowenig wie vom Wasserstoffperoxyd angegriffen wird, läßt sich erhärten.

2. Die bekanntgegebene Farbreaktion läßt sich auch durch Eisenspuren, und zwar schon in einer Größenordnung von 0,125 γ Eisen II-chlorid auslösen; dabei besteht eine direkte Beziehung zwischen Farbstoffbildung und Eisenkonzentration.

3. Die Versuche bei Temperaturen um —12 bis —15° C bestätigen die Unempfindlichkeit der Peroxydasen gegen tiefe Temperaturen.

4. Es wird gezeigt, daß Äthylen, Leuchtgas und Acetaldehyd sowie Luftsauerstoff eine stark hemmende Wirkung auf Peroxydasen ausüben; eine Aktivierung des Peroxydaseenzyms durch diese Gase und durch Acetaldehyd war nicht zu beobachten.

Tabelle VII.

Peroxydase- und Eisengehalt verschiedener Trockengemüse.

Ausgangsstoff	Angewendeter Preßsaft in *ccm* (F. Z. 4,0)	Eisengehalt des angewendeten Preßsaftes in *mg*	Erforderliche Eisenmenge in *mg* zur Bildung von F. Z. = 4,0 (ohne Peroxdase)
Grünkohl II 1 Jahr gelagert . . .	15,60	0,0260	0,0242
Petersilie 2 Monate gelagert . .	0,38	0,0015	0,0242
Sellerieblätter 2 Monate gelagert .	3,00	0,0048	0,0242
Weißkohl II 1 Jahr gelagert . . .	0,30	0,0096	0,0242
Weißkohl Preßwürfel 2 Monate gelagert .	2,80	0,0028	0,0242
Wirsing I (Bandtrockner) 1 Jahr gelagert . . .	3,40	0,0119	0,0242
Wirsing (Ofen getrocknet) 1 Jahr gelagert . . .	20,00	0,1600	0,0242
Zwiebel (geschleuderte Rohware) 1 Jahr gelag.	15,50	0,0620	0,0242
Zwiebel (ungeschleuderte Rohware) 1 Jahr gelag.	28,00	0,0896	0,0242

5. In einer Reihe von tierischen und pflanzlichen Stoffen ist der Peroxydasegehalt mengenmäßig ermittelt worden.

6. Der Peroxydasegehalt in Trockengemüse ist sehr unterschiedlich und nimmt während dessen Lagerung stark ab. Bedingt sind diese Schwankungen durch den unterschiedlichen Gehalt im Ausgangsmaterial, insbesondere aber auch durch das angewendete Trocknungsverfahren und durch die diesem vorangehenden konserventechnischen Maßnahmen.

N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure als Redoxindikator.

Von

J. Knop und O. Kubelková-Knopová.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule in Brünn.

[Eingegangen am 24. April 1941.]

Unter den bisher bekannten Redoxindikatoren ist der erste und zugleich einfachste von ihnen, das Diphenylamin, wohl am meisten wissenschaftlich behandelt und in der analytischen Praxis vielfach erprobt worden. Von den Diphenylaminderivaten, die im Laufe der Zeit als Indikatoren für Redoxtitrationen vorgeschlagen worden sind, ist besonders die Diphenylamin-p-sulfosäure hervorzuheben, und zwar wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit, wegen der Brillanz ihres Farbumschlages und wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen Wolframsäure; diese Vorteile sind allerdings mit einer etwas geringeren Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Aufspaltung schon während der Titration und daher zwangsläufig mit einer größeren Indikatorkorrektur im Vergleich mit Diphenylamin selbst verknüpft[1]).

Bei der Untersuchung einiger Verbindungen aus der Reihe der Diphenylaminderivate haben wir gefunden, daß die N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure, die von Ch. Cloëz[2]) durch Sulfonierung des N-Methyldiphenylamins dargestellt worden ist, wichtige Eigenschaften besitzt, die sie zur Anwendung als Redoxindikator besonders passend erscheinen lassen. Bekanntlich wird diese Verbindung in saurer Lösung durch Oxydationsmittel leicht in das prächtig fuchsinrote Benzidinderivat übergeführt[3]); wie wir beobachtet haben, ist die entstandene rote Verbindung unter Einwirkung von Reduktionsmitteln nach Farblos weitgehend reversibel, dabei gegen oxydative Aufspaltung bei Einwirkung von Oxydationsmitteln weit beständiger als Diphenylamin-p-sulfosäure allein. N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure ist in Wasser sehr gut löslich und reagiert bei Gegenwart von zweitwertigem Eisen in saurer Lösung schon mit dem geringsten Überschuß von Dichromat-, Permanganat- oder Cerisulfatlösung unter Bildung einer bläulichroten Färbung von schöner Brillanz, die längere Zeit unverändert bestehen bleibt, bei Zusatz von EisenII-lösung aber sofort verschwindet. In der Lösung etwa vorhandene Wolframsäure übt auf die Eigenschaften des Indikators keinen ungünstigen Einfluß aus.

[1]) Die chemische Analyse XXXIII. Neuere maßanalytische Methoden. V. Oxydations-Reduktions-Indikatoren von Erna Brennecke. 2. Aufl. (1937). — [2]) Compt. rend. **124**, 898, 900 (1897). — [3]) H. Wieland, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 886 (1919).

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß man schon das Methyldiphenylamin selbst als einen nach unseren Versuchen recht guten Redoxindikator verwenden kann; es ist in seinen Indikatoreigenschaften dem Diphenylamin ähnlich, unterscheidet sich jedoch von diesem durch die auffallend rote Farbe des durch die Oxydation entstehenden Benzidinderivates. Wegen der Schwerlöslichkeit des Methyldiphenylamins in Wasser haben wir es aber vorgezogen, die sehr gut wasserlösliche Sulfosäure des Methyldiphenylamins, die anscheinend auch eine gesteigerte Brillanz des Farbumschlages aufweist, als einen neuen Redoxindikator in Vorschlag zu bringen.

Die Darstellung der N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure nach dem Verfahren von Cloëz durch Erhitzen von 185 *g* Methyldiphenylamin mit 100 *g* Schwefelsäure während 10 Stdn. bei 160° in offenem Gefäß, Neutralisieren des Sulfonierungsproduktes mit Sodalösung und Extrahieren des Natriumsalzes der Sulfosäure mit Alkohol aus der getrockneten neutralisierten Reaktionsmasse ist von uns etwas abgeändert worden. Bei dem Verfahren nach Cloëz entstehen nämlich durch Nebenreaktionen nicht geringe Mengen eines blauen Farbstoffes (siehe weiter unten) und dunkelgrau gefärbte Zersetzungsprodukte, durch welche die gewonnene Sulfosäure mehr oder weniger stark blaugrau gefärbt wird, was für deren analytische Verwendung nicht erwünscht ist. Auf folgende Weise haben wir aber die Sulfosäure als schneeweißes, für die Darstellung von Indikatorlösung einwandfreies Produkt erhalten: 20 *g* Methyldiphenylamin (Kahlbaum) und 12 *g* konz. Schwefelsäure werden in einer Glasstöpselflasche von etwa 100 *ccm* Inhalt gut durchgerührt und dann verschlossen während 10 Stdn. bei 150° im Ölbad oder im Trockenschrank erhitzt. Die Reaktionsmasse bleibt dabei klar und nur schwach olivenbraun gefärbt. Nach dem Erkalten wird sie in etwa 400 *ccm* Wasser gelöst und das dabei als ölige Schicht abgeschiedene unsulfonierte Methyldiphenylamin mit Wasserdampf abgeblasen. Man destilliert so lange, bis das von dem Kühler kondensierte Wasser ganz klar ohne Spur einer Trübung erscheint. Die schwach olivengrün gefärbte Lösung der Sulfosäure wird erkalten gelassen, filtriert, mit destilliertem Wasser auf etwa 600 *ccm* verdünnt, zum Kochen erhitzt und vorsichtig mit Bariumcarbonat neutralisiert. Man erwärmt noch einige Zeit, bis das gebildete Bariumsulfat grobkrystallinisch geworden ist, und filtriert nun rasch die kochend heiße Lösung. Schon während der Filtration beginnen sich in dem erkaltenden Filtrat weißglänzende Blättchen des Bariumsalzes der Sulfosäure auszuscheiden; man engt die Lösung auf dem Wasserbad auf etwa 100 *ccm* ein und saugt nach dem Erkalten den Krystallbrei auf der Nutsche ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach und trocknet das rein weiße Bariumsalz bei 105° im Trockenschrank. Das Filtrat, das neben einem Rest von Bariumsalz der Monosulfosäure des Methyldiphenylamins

auch das sehr gut lösliche Bariumsalz der Disulfosäure enthält, wird eingedampft. Die Ausbeute an reinen Krystallen beträgt etwa $5\frac{1}{2}$ *g*, der Abdampfrückstand aus dem Filtrat etwa $3\frac{1}{2}$ *g*.

Analyse. I. Reine Krystalle; für die Analyse getrocknet bei 120° bis zum konstanten Gewicht.

a) 24,10 *mg* der Substanz gaben 8,44 *mg* $BaSO_4$ . .	= 20,61% Ba
b) 18,33 *mg* der Substanz gaben 6,36 *mg* $BaSO_4$ . .	= 20,42% Ba
Mittel	20,52% Ba
Theoretischer Wert für $C_{13}H_{12}NSO_3\frac{Ba}{2}$	20,76% Ba.

II. Abdampfrückstand, getrocknet bei 120°.

19,47 *mg* der Substanz gaben 7,67 *mg* $BaSO_4$ = 23,18% Ba. Das entspricht 69,5% Ba-Salz der Monosulfosäure und 30,5% Ba-Salz der Disulfosäure (theoretischer Wert 28,70% Ba).

Das reine Bariumsalz der Monosulfosäure bildet rein weiße Blättchen, ohne charakteristischen Schmelzpunkt; beim Erwärmen auf höhere Temperatur zersetzt sich die Verbindung unter Blauwerden. Sie ist in Wasser sowie in Alkohol löslich; nach unseren Versuchen löst Wasser von 90° (Wasserbadtemperatur) 2,76%, Wasser von 20° 0,66% des Bariumsalzes.

Zur Überführung in das zur Bereitung der Indikatorlösung mehr geeignete Natriumsalz wurde das reine Bariumsalz in Wasser bei Siedehitze gelöst, die Lösung mit einer entsprechenden Menge Sodalösung versetzt und nach dem Absitzen des Bariumcarbonatniederschlages die so gewonnene Lösung des Natriumsalzes der Verbindung filtriert und auf dem Wasserbad verdampft. Für je 1 *g* des reinen Bariumsalzes, das in etwa 100 *ccm* destilliertem Wasser aufgelöst wird, braucht man 0,2 *g* Na_2CO_3 (wasserfrei), die in etwa 20 *ccm* Wasser gelöst sind. Der zuletzt bei 105° getrocknete Abdampfrückstand wird fein zerrieben und mit kochendem Alkohol extrahiert; darauf wird die heiße alkoholische Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure rasch filtriert und nochmals abgedampft. Das so gewonnene Natriumsalz ist ganz rein, obwohl es manchmal ganz schwach gelblich gefärbt ist. Ein schneeweißes Produkt bekommt man durch Abdampfen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes bis zur beginnenden Krystallisation; man läßt einige Stunden in der Kälte die Krystallisation vor sich gehen, saugt die rein weißen Krystalle ab und trocknet sie bei 105°. Aus dem Filtrat gewinnt man den Rest des Natriumsalzes durch vorsichtiges Abdampfen auf dem Wasserbad.

Analyse. I. Reine Krystalle, getrocknet bei 105°.

16,81 *mg* der Substanz gaben 4,20 *mg* Na_2SO_4 . . .	= 8,09% Na
20,12 *mg* der Substanz gaben 4,98 *mg* Na_2SO_4 . . .	= 8,02% Na
Mittel	8,06% Na
Theoretischer Wert für $C_{13}H_{12}NSO_3Na$	8,07% Na.

II. Abdampfrückstand, getrocknet bei 105°.

19,57 *mg* der Substanz gaben 4,84 *mg* Na_2SO_4 . . . = 8,00% Na
16,19 *mg* der Substanz gaben 4,05 *mg* Na_2SO_4 . . . = 8,10% Na
Mittel 8,05% Na.

Wenn man nicht das Natriumsalz in fester Form, sondern direkt eine 0,1%ige Indikatorlösung bereiten will, so versetzt man eine kochend heiße Lösung von 0,23 *g* des reinen Ba-Salzes in 50 *ccm* destilliertem Wasser mit einer Lösung von 0,05 *g* Na_2CO_3 in 10 *ccm* destilliertem Wasser, filtriert das abgeschiedene Bariumcarbonat ab und bringt das klare Filtrat mit destilliertem Wasser auf 200 *ccm*.

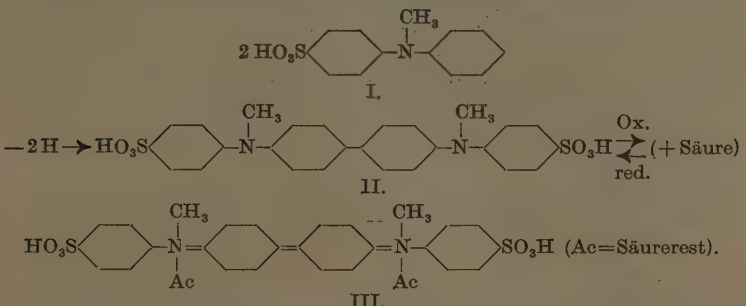
Um eine etwas bessere Ausbeute an Indikatorsubstanz zu gewinnen, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, indem wir die Sulfonierung des Methyldiphenylamins unter wechselnden Bedingungen der angewendeten Schwefelsäure bzw. teilweisem Ersatz durch rauchende Schwefelsäure, Dauer und Temperatur des Erhitzens durchgeführt haben. Obwohl eine größere Schwefelsäurekonzentration, höhere Temperatur und längeres Erhitzen mehr an Sulfonierungsprodukten erzielen ließen, so kam es unter diesen Bedingungen zur Bildung von größeren Mengen der Disulfosäuren des Methyldiphenylamins; besonders treten aber das blaue Nebenprodukt und dessen dunkles Zersetzungsprodukt auf; somit halten wir das früher beschriebene Verfahren für am besten geeignet zur Darstellung der Indikatorsubstanz.

Was die Natur des blauen Farbstoffes, der hauptsächlich beim Sulfonieren des Methyldiphenylamins bei freiem Luftzutritt zu entstehen pflegt, betrifft, so ist auf die Beobachtung von C. Renz[1]) hinzuweisen, der aus Methyldiphenylamin mit alkoholischer Thalliumchloridlösung einen schönen blauen Farbstoff, wahrscheinlich Diphenylaminblau (Triphenylmethanfarbstoff), erhalten hat. In der Tat zeigt die schön blaue wäßrige Lösung des als Nebenprodukt gebildeten Farbstoffes ein Absorptionsspektrum vom Typus der Triphenylmethanfarbstoffe, einen Absorptionsstreifen bei 602 *mμ* mit einem Schatten nach kürzeren Wellenlängen; in äthylalkoholischer Lösung liegt das Absorptionsmaximum bei 604 *mμ*. Seinem Absorptionsspektrum nach ist der Farbstoff nahe verwandt dem Farbstoff Höchster Neublau (Trisulfosäure des Trimethyltriphenyltriaminotriphenylcarbinols, Dinatriumsalz) und dürfte wahrscheinlich eine Polysulfosäure des Dimethyltriphenyltriaminotriphenylcarbinols sein.

Die chemischen Vorgänge beim Farbumschlag des Indikators können ganz analog wie im Fall des Diphenylamins gedeutet werden. Durch geeignete Oxydationsmittel wird die N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2768 (1902); Ph. Greiff, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1610 (1879).

(I.) zunächst in die farblose Disulfosäure des N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenylbenzidins (II.) übergeführt, die dann durch weitere Oxydation in die holochinoide rote reversible Verbindung, die wir kurzweg Dimethyldiphenylbenzidinrot (III.) nennen wollen, verwandelt wird.



Ebenso wie beim Diphenylamin wird auch hier der Farbumschlag des Indikators durch die Reaktion zwischen dem Oxydans und dem zweiwertigen Eisen induziert; so bleibt eine verdünnte, mit einigen Tropfen der Indikatorlösung versetzte, saure Dichromatlösung zunächst farblos. Erst nach Zusatz von etwas EisenII-lösung, sofern das Dichromat noch nicht völlig verbraucht wird, erscheint die rote Färbung; auf diesen Umstand muß bei der Rücktitration des Dichromates mit EisenII-lösungen Rücksicht genommen werden.

Das Umschlagsgebiet des Indikators ist in Verbindung mit der Eisen-Dichromattitration bestimmt worden. In verdünnten Eisenlösungen, wie sie etwa bei der Mikrotitration des Eisens vorliegen, konnten folgende Farbveränderungen bei bestimmten Potentialen der Lösung, gemessen gegen gesättigte Kalomelelektrode, beobachtet werden: 5 *ccm* 0,01 n-EisenII-lösung, die mit 2 *ccm* Phosphorsäuremischung [150 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und 150 *ccm* konz. Schwefelsäure mit destilliertem Wasser auf 1 Liter verdünnt] und 0,02 *ccm* 0,1%iger Indikatorlösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf das Volumen von 10 *ccm* gebracht worden waren, wurden mit 0,01 n-Dichromatlösung titriert. Es erschien

die erste, eben wahrnehmbare gelblichrosa Färbung bei	0,51—0,52	Volt
schwache, aber deutliche Rosafärbung	0,52—0,54	,,
stärkere Rosafärbung	0,54—0,56	,,
bläulichrote (purpurne) Färbung	0,57—0,59	,,

Der potentiometrisch nach Hahn[1]) ermittelte Endpunkt der Titration unter den angegebenen Versuchsbedingungen wurde im Mittel bei 0,57 Volt

[1]) Fr. L. Hahn und M. Frommer, Ztschrft. f. physik. Chem. **127**, 1 (1927); vgl. diese Ztschrft. **76**, 146 (1929).

gefunden; somit fällt der bläulichrote Ton der Färbung mit dem Äquivalenzpunkt der Titration praktisch zusammen.

Bei höherer Eisenkonzentration (Makrotitration des Eisens) wird die rote Farbe des oxydierten Indikators durch die grüne Farbe der Chromi-Ionen stark beeinflußt, so daß etwa folgender Farbenwechsel bei der Titration von 0,1 n-EisenII-lösungen mit 0,1 n-Dichromatlösung [Gesamtvolumen der titrierten Lösung etwa 100 *ccm*, darin 20 *ccm* 0,1 n-EisenII-lösung, 10 *ccm* annähernd 7 n-Schwefelsäure (1:4), 7 *ccm* Phosphorsäuremischung, 0,2 *ccm* 0,1%iger Indikatorlösung] als charakteristisch anzusehen ist:

Grüne Farbe der Lösung	unter	0,50 Volt
graue Farbe der Lösung	bei	0,52—0,54 „
violettgraue Farbe der Lösung	„	0,54—0,57 „
rotviolettgraue Farbe der Lösung	„	0,58—0,61 „
grau-rotviolette Farbe der Lösung	„	0,61—0,63 „ .

Der potentiometrisch ermittelte Äquivalenzpunkt der Titration wurde zu 0,62 bis 0,63 Volt gefunden, was der grau-rotvioletten Farbe der Lösung entspricht.

Der Säuregehalt der titrierten Lösung soll möglichst zwischen den Grenzen 0,5 und 2,0 normal liegen. In schwach saurer Lösung entwickelt sich die endgültige Färbung nur langsam, ja man bekommt manchmal am Ende der Titration in verdünnten EisenII-lösungen nur einen gelblichen Farbton statt der bläulich-rosaroten Färbung; bei stark saurer Lösung tritt dagegen der Farbumschlag etwas verfrüht ein. Der Gesamteisengehalt der Lösung scheint dabei auch eine wichtige Rolle zu spielen, denn der Einfluß der Acidität der titrierten Lösung auf das Auftreten eines scharfen Farbumschlages bleibt nicht ganz gleich bei der Mikro- und Makrotitration des Eisens. Näheres darüber wird später in den praktischen Titrationsvorschriften mitgeteilt werden.

Die Empfindlichkeit des Indikators ist bedeutend: Eine bis nach Bläulichrot fertig mit Dichromatlösung titrierte EisenII-lösung [5 *ccm* 0,01 n-Lösung von Mohrschem Salz, 10 *ccm* Schwefelsäure (1:4), 7 *ccm* Phosphorsäuremischung, 0,1 *ccm* 0,1%ige Indikatorlösung, mit destilliertem Wasser auf das Volumen von 100 *ccm* gebracht], wurde tropfenweise mit 0,0005 n-Lösung von Mohrschem Salz versetzt, bis eben die letzte Spur von Rosafärbung verschwunden war. Es genügten dann 0,02 bis 0,03 *ccm* einer 0,01 n-Dichromatlösung, um den ersten in einer Schichtdicke der Lösung von 5 *ccm* deutlichen Farbumschlag nach Rosa (beobachtet in Durchsicht) hervorzubringen; durch 0,05 *ccm* der Dichromatlösung entstand eine starke Rosafärbung. Somit erscheint die eben sichtbare Färbung, wenn die Lösung an Dichromat etwa 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ normal ist.

Die Beständigkeit der Endfärbung wurde unter den Versuchsbedingungen geprüft, die später bei der Mikrotitration des Eisens eingehalten wurden. 5 *ccm* 0,01 n-EisenII-lösung, die mit 2 *ccm* Phosphorsäuremischung und 0,02 *ccm* Indikatorlösung versetzt worden waren, wurden mit 0,01 n-Dichromatlösung fertig titriert und mit destilliertem Wasser auf 20 *ccm* aufgefüllt. Die bläulichrot gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich vollkommen erst nach 80—90 Min. Ein gleichzeitig unter denselben Versuchsbedingungen angestellter Versuch mit Diphenylamin-p-sulfosäure als Indikator zeigte, daß die Entfärbung in diesem Fall schon nach 20—25 Min. erfolgte. Mit diesen Beobachtungen steht im Einklang die größere Widerstandsfähigkeit des neuen Indikators gegen die oxydative Aufspaltung schon während der Titration selbst; infolgedessen bleibt die Indikatorkorrektur verhältnismäßig gering und kann bei der Makrotitration des Eisens mit 0,1 n-Dichromatlösung vernachlässigt werden.

Unter den bisher bekannten Redoxindikatoren der Diphenylaminreihe zeichnet sich der neue Indikator durch die prächtige purpurrote Farbe auffallend aus; nachfolgende typische Farbenkurven der beiden Indikatoren Diphenylamin und N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure nach der Oxydation, die spektrometrisch in dem sichtbaren Teil des Spektrums ermittelt worden sind, zeigen den bemerkenswerten Einfluß der Substitution des Wasserstoffs der NH-Gruppe durch die CH_3-Gruppe auf die Farbe des Indikators.

Die Bestimmung der Lichtabsorption von Diphenylbenzidinviolett, die durch Oxydation des Diphenylamins entstanden ist, bereitete zuerst nicht unerhebliche Schwierigkeiten, entsprechend den Erfahrungen, die I. M. Kolthoff und L. A. Sarver[1]) bei ihrem Versuch, die Lichtabsorption von Diphenylbenzidinviolett spektrophotometrisch zu messen, gemacht haben. Die schwefelsaure Lösung des Diphenylamins nach der Oxydation verändert ihre Lichtabsorption schon während der Messung derart, daß eine befriedigende Ermittelung des Extinktionskoeffizienten im ganzen Verlaufe der Absorption nicht gut möglich erscheint; dasselbe gilt auch für die N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure, obwohl sich diese Verbindung in dieser Beziehung etwas besser verhält als das Diphenylamin selbst. Wir haben nun gefunden, daß es gelingt, durch Zusatz von Phosphorsäure die Beständigkeit des Farbtones der oxydierten Indikatorlösung so weit zu vergrößern, daß bei rascher Arbeit die Absorptionskurven der beiden Indikatoren mit genügender Sicherheit bestimmt werden können.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4180 (1930); A. Thiel, Ztschrft. f. Elektrochem. **35**, 274 (1929); vgl. diese Ztschrft. **87**, 476 (1932).

Wir haben in folgender Weise gearbeitet:

a) 16,9 *mg* Diphenylamin (puriss. Merck) wurden in 20 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wurde in ein Meßkölbchen von 100 *ccm* gebracht und mit destilliertem Wasser unter Kühlung bis zur Marke verdünnt; auf diese Weise wurde eine 0,001 m-Diphenylaminlösung bereitet.

b) Eine 0,001 m-Lösung des Natriumsalzes der N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure wurde durch Auflösen von 28,5 *mg* des reinen Salzes in 100 *ccm* destilliertem Wasser bereitet. Die farbigen Lösungen der Indikatoren für das Messen der Lichtabsorption wurden gewonnen, indem je 1 *ccm* der 0,001 m-Lösungen mit der Mikropipette in ein kleines Becherglas abpipettiert, mit 5 *ccm* Phosphorsäuremischung, 1 *ccm* 0,05 n-EisenII-lösung (Mohrsches Salz) und 20 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure verdünnt und unter mechanischem Rühren mit 0,05 n-Dichromatlösung unter Anwendung einer Mikrobürette tropfenweise titriert wurde, bis der endgültige Farbton seine größte Intensität erreicht hatte. Die farbige Lösung wurde dann quantitativ in ein Meßkölbchen von 50 *ccm* Inhalt übergeführt und bis zur Marke mit 0,5 n-Schwefelsäure aufgefüllt. Die gut durchgemischten Lösungen sind 0,00002 molar, an Schwefelsäure annähernd normal. Die Extinktion wurde in einer Schichtendicke von 30 *mm* bzw. 100 *mm* (im Gebiet der geringen Absorption) mit Spektralphotometer nach König-Martens (Lichtquelle Weißlicht, Breite des Eintrittsspaltes 0,15 *mm*, des Okularspaltes 0,15 *mm*) in den Intervallen von 10 $m\mu$ gemessen[1]). Durch Vorversuche wurde das Gebiet der maximalen Absorption für Diphenylbenzidinviolett bei der Wellenlänge 565 $m\mu$, für Dimethyldiphenylbenzidinrot bei der Wellenlänge 510 $m\mu$ gefunden; die Absorptionsmessungen bei den anderen Wellenlängen wurden immer erst dann begonnen, wenn die Lichtabsorption im Gebiete der maximalen Absorption ihren Höhepunkt erreicht hatte. Auch während der Messungen wurde zeitweise die Lichtabsorption in diesem Gebiet neu bestimmt; wenn eine Verminderung derselben um mehr als 2% festgestellt wurde, so wurde die weitere Arbeit mit der schon geschwächten Farblösung eingestellt und mit einer frischen Farblösung fortgeführt. Somit diente die Bestimmung der Absorption bei den Wellenlängen 565 $m\mu$ bzw. 510 $m\mu$ als optische Kontrolle der Reproduzierbarkeit der übrigen spektrophotometrischen Messungen während der ganzen Arbeit. Es hatte sich auch als zweckmäßig erwiesen, in der einen Reihe der spektrophotometrischen Messungen vom Blau des Spektrums nach Rot, in der anderen wieder vom Rot nach Blau fortzuschreiten, und aus den Meßresultaten der beiden Reihen ein Mittel zu bilden, um etwaige geringe Veränderungen der Lichtabsorption während der Zeit der Messung noch auszuschalten.

[1]) Die Kompensationsküvette des Apparates wurde mit 0,5 n-Schwefelsäure und entsprechenden Mengen von Phosphorsäuremischung, EisenII-lösung und Dichromatlösung beschickt.

Infolge des verwickelten Reaktionsmechanismus bei der Oxydation der Indikatoren kann manchmal die endgültige Färbung nicht vollends entwickelt werden, so daß die als optische Kontrolle benutzte Lichtabsorptionsbestimmung bei 565 $m\mu$ bzw. 510 $m\mu$ einen kleineren Extinktionskoeffizienten als sonst ergibt. Vorausgesetzt, daß keine chemischen Veränderungen der Indikatoren in unerwünschter Richtung stattgefunden haben, kann man auch dann zu brauchbaren, mit den früheren Messungen gut übereinstimmenden Resultaten für das ganze spektrale Gebiet gelangen, wenn man das Verhältnis des maximalen und des jetzt gefundenen kleineren Wertes für den Extinktionskoeffizienten bei 565 $m\mu$ bzw. 510 $m\mu$ errechnet und die gefundenen Extinktionen bei allen übrigen Wellenlängen entsprechend vergrößert.

Die Extinktionskoeffizienten ε für Diphenylbenzidinviolett und Dimethyldiphenylbenzidinrot für 0,0001 m-Lösungen der Indikatoren bei der Schichtendicke 1 cm sind in der Tabelle I (S. 192) für die Wellenlängen zwischen 700 $m\mu$ und 440 $m\mu$ zusammengestellt; daselbst finden sich auch die Angaben über die prozentuale Lichtintensität des durchgehenden Lichtes $\frac{J}{J_0}$ % bei verschiedenen Wellenlängen.

Die typischen Farbkurven, die für $\log \varepsilon + 2$ gezeichnet sind, bringt Abb. 30.

Die Anwendung des Indikators wurde bei der Dichromattitration des Eisens mit 0,1 n-, 0,05 n-, 0,01 n- und 0,005 n-Dichromatlösungen geprüft. Die Titrationsergebnisse wurden potentiometrisch nach der Wendepunktsmethode kontrolliert, wobei das verbrauchte Volumen der Titrierflüssigkeit auf Bruchteile des letzten Tropfens nach bekannten Methoden berechnet wurde[1]). Der praktische Gebrauch des Indikators bei der Permanganat- und Cerisulfattitration des Eisens sowie die Anwendung des Indikators bei der titrimetrischen Bestimmung anderer Stoffe außer Eisen wurde vorläufig noch nicht untersucht[2]).

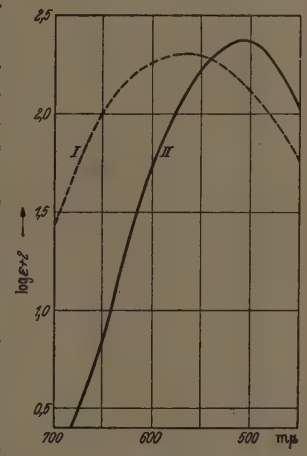


Abb. 30.
I. Diphenylbenzidinviolett.
II. Dimethyldiphenylbenzidinrot.

[1]) J. Mika, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Die chemische Analyse XLII, S. 17 (1939). — [2]) Nach einer Privatmitteilung von Dr. F. Wald, Eisenwerke Witkowitz, bringt der neue Indikator gewisse Vorteile bei der V-Bestimmung nach der Methode von R. Lang und F. Kurtz, diese Ztschrft. **86**, 288 (1931).

Makrotitration des Eisens (0,05—0,2 *g* Fe).

Vorschrift. Etwa 100 bis 200 *ccm* der EisenII-lösung, die 10 bis 15 *ccm* Phosphorsäuremischung, 10 bis 20 *ccm* Schwefelsäure (1:4) oder Salzsäure (1:1) und 0,1 bis 0,2 *ccm* 0,1%ige Indikatorlösung enthalten,

Tabelle I.

Wellenlänge in $m\mu$	Diphenylbenzidinviolett		Dimethyldiphenylbenzidinrot	
	ε	$\frac{J}{J_0}$ %	ε	$\frac{J}{J_0}$ %
700	0,268	54,0	—	—
690	0,307	49,3	0,027	94
680	0,440	36,3	0,030	93
670	0,538	29,0	0,038	92
660	0,742	18,1	0,048	89
650	0,997	10,1	0,072	85
640	1,178	6,64	0,117	76
630	1,405	3,95	0,159	69,5
620	1,535	2,93	0,257	55,5
610	1,672	2,13	0,356	44,0
600	1,818	1,52	0,503	31,4
590	1,915	1,22	0,687	20,6
580	1,978	1,05	0,880	13,2
570	2,030	0,93	1,138	7,3
565	2,060	0,87	—	—
560	2,055	0,88	1,408	3,91
550	1,967	1,08	1,638	2,30
540	1,902	1,25	1,915	1,22
530	1,805	1,57	2,128	0,75
520	1,645	2,26	2,307	0,49
510	1,507	3,11	2,383	0,41
500	1,320	4,79	2,305	0,50
490	1,152	7,05	2,161	0,69
480	1,033	9,27	1,938	1,15
470	0,802	15,8	1,568	2,70
460	0,722	18,9	1,313	4,86
450	0,617	24,2	1,043	9,1
440	0,557	27,7	0,858	13,9

werden mit 0,1 n- oder 0,05 n-Dichromatlösung unter stetigem Rühren titriert. Kommt eine 0,05 n-Dichromatlösung zur Anwendung, so soll das Volumen der Eisenlösung nicht größer sein als 100 *ccm*; darin sollen 10 *ccm* Phosphorsäuremischung und 10 *ccm* der verdünnten Schwefelsäure oder Salzsäure sowie 0,1 bis 0,2 *ccm* Indikatorlösung enthalten sein. Kurz vor dem Ende der Titration (etwa 0,2 bis 0,3% vor dem Äquivalenz-

punkt) nimmt die grüne Lösung einen grauen Farbton an, der bei weiterem Zusatz von Dichromatlösung violettstichig wird, um im Äquivalenzpunkt in eine satte grau-rotviolette Farbe überzugehen. Die Farbänderung kann man auf 0,005 bis 0,01 *ccm* der 0,01 n-Dichromatlösung genau erfassen; der endgültige Farbton bleibt längere Zeit bestehen.

Zur Feststellung der Indikatorkorrektur wurden je 20 *ccm* und 40 *ccm* einer annähernd 0,1 n- bzw. 0,05 n-Lösung von Mohrschem Salz nach der Vorschrift mit 0,1 n- bzw. 0,05 n-Dichromatlösung titriert, wobei der Indikator schon am Anfang der Titration zugegeben wurde. Zur genauen Abmessung der Titrierflüssigkeiten diente die seinerzeit schon beschriebene Kugelbürette[1]), die das verbrauchte Volumen auf 0,005 *ccm* abzulesen gestattete. Aus den Titrationsergebnissen erkennt man, daß bei der Makrotitration des Eisens die Indikatorkorrektur praktisch vernachlässigt werden kann, da sie unter 0,1% der verbrauchten Dichromatmenge bleibt.

Der Einfluß des Säuregehalts der Lösung auf das Verhalten des Indikators wurde auf folgende Weise bestimmt: Je 20 *ccm* einer 0,1 n-EisenII-lösung, die mit 10 *ccm* Phosphorsäuremischung, 0,2 *ccm* Indikatorlösung und so viel 10 n-Schwefelsäure versetzt wurde, daß bei einem Gesamtvolumen von 100 *ccm* die Lösung 0,5 normal bis 3,0 normal an Schwefelsäure war, wurden mit 0,1 n-Dichromatlösung titriert. Die Ergebnisse sind in Tab. II (S. 194) und IIa (S. 195) zusammengestellt.

Somit darf der Säuregehalt der Lösung in den Grenzen von 0,5 n bis 2,5 n gehalten werden; der schärfste Farbumschlag wird aber in Lösungen erzielt, die 1 bis 2 normal an Säure sind.

Sehr gut eignet sich der Indikator infolge seiner Beständigkeit bei einem Überschuß des Oxydationsmittels für die Rücktitration von Dichromat mit EisenII-lösung. 20 *ccm* 0,1 n-Dichromatlösung, die mit 15 *ccm* Phosphorsäuremischung, 20 *ccm* Schwefelsäure (1:4), 0,2 *ccm* Indikatorlösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt worden waren, wurden mit annähernd 0,1 n-EisenII-lösung bis zur Entfärbung titriert; aus der Mikrobürette wurde dann 0,1 n-Dichromatlösung zugegeben, bis die endgültige Färbung erschien. Die Rücktitration haben wir sowohl mit Diphenylaminsulfosäure als Indikator als auch auf potentiometrischem Wege ausgeführt, um einen Vergleich zu erhalten. Es wurden für 20 *ccm* 0,1 n-Dichromatlösung verbraucht:

20,650 *ccm* EisenII-lösung (Titrationsdauer 15 Min.)
20,640 „ „ „ 9 „

Mittel 20,645 *ccm*; Indikator: N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure.

[1]) J. Knop, diese Ztschrft. 85, 253, 266 (1931).

Tabelle II.

Fe^{II}-Lösung (etwa 0,1 n) *ccm*	Indikatorlösung 0,1%ig *ccm*	0,1 n-Kaliumdichromatlösung: Indikator-Titration *ccm*	0,1 n-Kaliumdichromatlösung: Potentiometrische Titration *ccm*	Indikator-Korrektur	Anmerkung
20	0,2	19,695	19,699		H_2SO_4
		19,705	19,686		
		19,700	19,693	— 0,007 *ccm*	
				— 0,04 %	
20	0,2	19,690	19,694		HCl
		19,700	19,686		
		19,695	19,690	— 0,005 *ccm*	
				— 0,03 %	
40	0,2	39,410	39,389		H_2SO_4
		39,409	39,392		
		39,410	39,391	— 0,019 *ccm*	
				— 0,05 %	
40	0,2	39,410	39,384		HCl
		39,420	39,388		
		39,415	39,386	— 0,029 *ccm*	
				— 0,07 %	
Fe^{II}-Lösung (etwa 0,05 n)		0,05 n-Kaliumdichromatlösung			
20	0,1	20,170	20,154		H_2SO_4
		20,160	20,163		
		20,165	20,158	— 0,007 *ccm*	
				— 0,03 %	
20	0,1	20,160	20,152		HCl
		20,150	20,154		
		20,155	20,153	— 0,002 *ccm*	
				— 0,01 %	
20	0,2	20,170	20,155		H_2SO_4
		20,170	20,160		
		20,170	20,158	— 0,012 *ccm*	
				— 0,06 %	
40	0,2	40,330	40,325		H_2SO_4
		40,310	40,323		
		40,320	40,324	+ 0,004 *ccm*	
				+ 0,01 %	
40	0,2	40,350	40,320		HCl
		40,330	40,319		
		40,340	40,320	— 0,020 *ccm*	
				— 0,05 %	

20,610 *ccm* EisenII-lösung (Titrationsdauer 15 Min.)
20,630 „ „ „ 9 „
Mittel 20,620 *ccm*; Indikator: Diphenylamin-p-sulfosäure.

20,653 *ccm*
20,668 „
Mittel 20,658 *ccm*; potentiometrisch [berechnet nach Mika[1])].

Mit dem neuen Indikator ergibt sich im Vergleich mit der genauen potentiometrischen Bestimmung ein Minusfehler von 0,013 *ccm* (0,06%), mit Diphenylamin-p-sulfosäure ein Minusfehler von 0,038 *ccm* (0,18%).

Tabelle IIa.

Säuregehalt der Lösung	Verbraucht 0,1 n-Dichromat-lösung *ccm*	Endfärbung
0,5 normal	19,86	Farbumschlag scharf von Grün nach Braungrau; das Rot noch wenig entwickelt.
0,7 „	19,87	Farbumschlag scharf von Grün nach Braungrau.
1,0 „	19,87	Farbumschlag scharf von Grün nach Graurotviolett.
1,5 „	19,86	Farbumschlag scharf von Grün nach Graurotviolett.
2.0 „	19,86	Farbumschlag noch scharf von Grün nach Graurotviolett.
2,5 „	19,86	Farbumschlag wie früher, aber weniger scharf.
3,5 „	19,83	Rötliche Färbung schon vor dem Ende der Titration.

Auch die Dauer der Titration spielt bei dem neuen Indikator eine geringere Rolle als bei der Diphenylaminsulfosäure. Es sei nochmals dabei betont, daß wie bei dem Diphenylamin die Färbung des Indikators nicht durch Dichromat allein, sondern erst nach Zusatz von EisenII-lösung entwickelt wird, und daß sie sich während der Rücktitration vertieft, bis sie dann durch den ersten überschüssigen Tropfen EisenII-lösung wieder zum Verschwinden kommt.

Das Eisen in dreiwertigem Zustand kann nach Reduktion mit ZinnII-chlorid unter Anwendung des Indikators sehr gut titriert werden. 20 *ccm* annähernd 0,1 n-Ferriammoniumsulfatlösung wurden mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und heiß mit ZinnII-chlorid wie üblich reduziert. Die reduzierte Lösung wurde rasch abgekühlt, mit destilliertem Wasser

[1]) a. a. O.

auf etwa 100 *ccm* verdünnt, mit 10 *ccm* gesättigter QuecksilberII-chloridlösung vermischt, nach 5 Min. unter Zusatz von 15 *ccm* Phosphorsäuremischung und 0,2 *ccm* Indikatorlösung mit destilliertem Wasser auf etwa 200 *ccm* verdünnt und unter stetigem Rühren mit 0,1 n-Dichromatlösung titriert. Unmittelbar vor dem Ende der Titration färbt sich die grüne Flüssigkeit schwach grau-rosa, um durch einen weiteren Tropfen der Titrierflüssigkeit eine satte rotviolette Farbe anzunehmen. Der Farbübergang ist ganz scharf. Der Verbrauch an Dichromatlösung wurde potentiometrisch für dieselbe Menge Eisenlösung besonders ermittelt.

Indikatortitration:

Verbraucht 19,250 *ccm* Dichromatlösung
19,240 „ „
19,250 „ „
Mittel 19,247 *ccm* Dichromatlösung.

Potentiometrische Titration:

Verbraucht 19,244 *ccm* Dichromatlösung
19,245 „ „
Mittel 19,244 *ccm* Dichromatlösung

(berechnet nach Mika, a. a. O.).

Die Differenz zwischen Indikatortitration und potentiometrischer Titration beträgt 0,003 *ccm* 0,1 n-Dichromatlösung, das ist weniger als 0,02%, so daß die Indikatormethode als exakt betrachtet werden kann.

II. Mikrotitration des Eisens (0,4 bis 4 *mg* Fe).

Vorschrift. Die fast neutrale oder nur mäßig saure (an Säure nicht mehr als 0,5 n-)EisenII-lösung wird mit 2 *ccm* Phosphorsäuremischung und 0,02 *ccm* der 0,1%igen Indikatorlösung versetzt, mit destilliertem Wasser auf etwa 10 *ccm* verdünnt und mit (0,01 bis 0,005 n-)Dichromatlösung unter gutem Rühren titriert. Kurz vor dem Endpunkt der Titration färbt sich die Lösung schwach gelblich-rosa, um durch etwa 0,005 *ccm* 0,01 n-Dichromatlösung eine satte bläulich-rosarote, längere Zeit bestehende Farbe anzunehmen. Die Indikatorkorrektur beträgt etwa 0,005 *ccm* 0,01 n-Dichromatlösung und ist von der bei der Titration verbrauchten Menge Dichromatlösung abzuziehen.

Einige Beispiele der potentiometrisch kontrollierten Bestimmung der Indikatorkorrektur sollen den Einfluß der Indikatormenge auf den Gesamtverbrauch des Dichromates klar machen: Je 5 *ccm* einer EisenII-lösung, die nach der potentiometrischen Bestimmung 3,815 *mg* FeII enthielten, wurden unter Anwendung von 0,02 *ccm*, 0,04 *ccm*, 0,06 *ccm* Indikatorlösung titriert (die EisenII-lösung war etwas stärker als 0,01 n).

Dichromatlösungsverbrauch:

0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung potentiometrisch 6,833 *ccm*
6,829 *ccm*
6,834 *ccm*
Mittel 6,832 *ccm*.

Indikatorlösung *0,02 ccm* 6,834 *ccm*
6,838 *ccm*
Mittel 6,836 *ccm* Indikatorkorrektur —0,004 *ccm*.

Indikatorlösung *0,04 ccm* 6,842 *ccm*
6,846 *ccm*
Mittel 6,844 *ccm* Indikatorkorrektur —0,012 *ccm*.

Indikatorlösung *0,06 ccm* 6,852 *ccm*
6,853 *ccm*
Mittel 6,853 *ccm* Indikatorkorrektur —0,021 *ccm*.

Eine schwächere EisenII-lösung, die in 5 *ccm* 2,114 *mg* Fe enthielt, gab unter Anwendung von 0,02 *ccm* Indikatorlösung mit potentiometrischer und Indikatortitration folgende Werte für den Verbrauch an Dichromatlösung:

Potentiometrisch 3,782 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
3,787 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Mittel 3,785 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Indikatorlösung *0,02 ccm* 3,788 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
3,789 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
3,793 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Mittel 3,790 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.
Indikatorkorrektur — 0,005 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Es ist nicht nötig, für ein Titrationsvolumen von 10 bis 20 *ccm* mehr als 0,02 *ccm* Indikatorlösung zu nehmen; man bekommt mit dieser Indikatormenge eine satte Endfärbung und die Indikatorkorrektur wird nicht mehr als durchschnittlich 0,1% betragen.

Zum Vergleich der Indikatorkorrektur wurde die obige EisenII-lösung, die in 5 *ccm* 3,815 *mg* FeII enthielt, unter Anwendung von Diphenylaminsulfosäure als Indikator titriert, und zwar mit dem folgenden Ergebnis hinsichtlich des Verbrauchs an Dichromat.

Potentiometrisch im Mittel 6,832 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Diphenylamin-p-sulfosäure (0,1%ige Lösung)
0,02 ccm 6,839 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
6,846 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Mittel 6,843 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Indikator-Korrektur — 0,011 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.

0,04 ccm 6,857 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
6,861 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Mittel 6,859 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Indikatorkorrektur — 0,027 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.

0,06 ccm 6,880 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
6,876 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Mittel 6,878 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung
Indikatorkorrektur — 0,046 *ccm* 0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen sind die Indikatorkorrekturen bei Diphenylaminsulfosäure mehr als zweimal so hoch wie bei N-Methyldiphenylaminsulfosäure. Dieser Unterschied wird noch erheblicher bei der Rücktitration des Dichromates mit EisenII-lösung:

5 *ccm* 0,01 n-Dichromatlösung, die mit 2 *ccm* Phosphorsäuremischung und einer entsprechenden Menge des Indikators versetzt worden waren, wurden mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* verdünnt und tropfenweise mit annähernd 0,015 n-EisenII-lösung titriert, und zwar: a) bis zu dem bläulich-rosaroten Standardton, b) bis nach Farblos. Gleichzeitig wurde der Verbrauch an EisenII-lösung für dieselbe Dichromatmenge potentiometrisch festgestellt.

Potentiometrisch		3,510 *ccm* FeII-Lösung	
		3,509 *ccm* FeII-Lösung	
	Mittel	3,510 *ccm* FeII-Lösung.	
Indikatorlösung:			
0,02 ccm	a)	3,506 *ccm* FeII-Lösung	
		3,504 *ccm* FeII-Lösung	
	Mittel	3,505 *ccm* FeII-Lösung.	
	b)	3,512 *ccm* FeII-Lösung	Farbübergang sehr scharf.
		3,510 *ccm* FeII-Lösung	
	Mittel	3,511 *ccm* FeII-Lösung.	
Indikatorlösung			
0,04 ccm	a)	3,497 *ccm* FeII-Lösung	
		3,502 *ccm* FeII-Lösung	
	Mittel	3,500 *ccm* FeII-Lösung.	
	b)	3,503 *ccm* FeII-Lösung	Farbübergang scharf, es bleibt aber eine blasse rötlichgelbe Färbung (Oxydationszerfallprodukt des Indikators) noch zurück.
		3,508 *ccm* FeII-Lösung	
	Mittel	3,506 *ccm* FeII-Lösung.	

Indikatorlösung
0,06 ccm a) 3,493 *ccm* FeII-Lösung
b) 3,498 *ccm* FeII-Lösung Farbübergang weniger scharf, die Lösung bleibt schwach gelb gefärbt.

Indikatorlösung
0,08 ccm a) 3,477 *ccm* FeII-Lösung
b) 3,482 *ccm* FeII-Lösung. Farbübergang wie vorher.

Der Minusfehler für die verbrauchte EisenII-lösung entspricht, umgerechnet auf die durch die Oxydation des Indikators verbrauchte Dichromatmenge, folgenden Zahlen:

Indikatorlösung	0,02 *ccm*	0,04 *ccm*	0,06 *ccm*	0,08 *ccm*
0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	0,007 *ccm*	0,014 *ccm*	0,025 *ccm*	0,048 *ccm* (nach Bläulichrot)
—		0,006 *ccm*	0,017 *ccm*	0,041 *ccm* (nach Farblos).

Wenn auf Farblos titriert wird, ist bei Anwendung von 0,02 *ccm* der Indikatorlösung jegliche Korrektur unnötig.

Mit Diphenylaminsulfosäure als Indikator wurden folgende Indikatorkorrekturen erhalten:

Indikatorlösung	0,02 *ccm*	0,04 *ccm*	0,06 *ccm*
0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	0,020 *ccm*	0,044 *cmm*	0,069 *ccm* (nach Farblos).

Bei Anwendung von 0,02 *ccm* der Indikatorlösung bleibt noch ein Fehler von etwa — 0,4%, wenn auf Farblos titriert wird.

Die Genauigkeit der Indikatortitration mit 0,005 n-Dichromatlösung wurde durch eine Reihe von Mikrotitrationen geprüft, wobei der genauen Volumabmessung der Titrierlösungen besondere Sorgfalt gewidmet wurde (Benutzung von Mikropipetten und Büretten, die bis auf 0,001 *ccm* genau auskalibriert waren, Einhalten von ½ Min. Wartezeit nach dem Entleeren der Mikropipetten bis zum Abstrich, Ablesen des Standes der Mikrobüretten erst nach Konstantwerden des Volumens auf ± 0,001 *ccm*, Arbeiten bei konstanter Temperatur).

Als Grundlage für diese Bestimmungen diente eine Lösung von Mohrschem Salz, in der der EisenII-gehalt genau potentiometrisch ermittelt wurde; für je 5,073 *ccm* dieser Lösung (Inhalt der 5 *ccm*-Mikropipette) wurden potentiometrisch 7,449 *ccm*, 7,445 *ccm*, 7,447 *ccm*, im Mittel 7,447 *ccm* 0,01 n-Dichromatlösung verbraucht, was 2,0792 *mg* FeII entspricht. Mit Mikropipetten von je 5 *ccm*, 2 *ccm* und 1 *ccm* Inhalt abgemessene Volumina der EisenII-lösung wurden dann mit 2 *ccm* der Phosphorsäuremischung und 0,02 *ccm* der Indikatorlösung versetzt, auf etwa 10 *ccm* mit destilliertem Wasser verdünnt und titriert (s. Tab. III, S. 200). Von der verbrauchten Dichromatmenge wurden als Indikatorkorrektur 0,010 *ccm* 0,005 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung abgezogen.

Tabelle III.

Fe^{II}-Lösung	0,005 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	Fe gefunden		Differenz	
ccm	*ccm*	*mg*	%	*mg*	%
5,073 *ccm*	7,449	2,0798	100,03	+ 0,0006	+ 0,03
(2,0792 *mg* Fe)	7,444	2,0784	99,96	— 0,0008	— 0,04
	7,448	2,0795	100,01	+ 0,0003	+ 0,01
	7,446	2,0790	99,99	— 0,0002	— 0,01
	7,442	2,0778	99,93	— 0,0014	— 0,07
		Mittel	99,98		
2,005 *ccm*	2,934	0,8192	99,67	— 0,0026	— 0,33
(0,8218 *mg* Fe)	2,939	0,8206	99,84	— 0,0012	— 0,16
	2,940	0,8209	99,87	— 0,0009	— 0,13
	2,936	0,8198	99,74	— 0,0020	— 0,26
	2,944	0,8220	100,01	+ 0,0002	+ 0,01
		Mittel	99,83		
1 014 *ccm*	1,495	0,4174	100,43	+ 0,0018	+ 0,43
(0,4156 *mg* Fe)	1,492	0,4166	100,23	+ 0,0010	+ 0,23
	1,490	0,4160	100,10	+ 0,0004	+ 0,10
	1,496	0,4177	100,50	+ 0,0021	+ 0,50
	1,489	0,4157	100,03	+ 0,0001	+ 0,03
		Mittel	100,26		

Aus den Resultaten der Tabelle III ergibt sich die Genauigkeit der Indikatormethode, die auch bei Bestimmung von Bruchteilen eines Milligramms Eisen recht genaue Titrationsergebnisse liefert, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der Ablesefehler in diesem Fall schon einen verhältnismäßig bedeutenden Betrag des Gesamtfehlers ausmacht. Somit dürfte der neue Indikator für Mikrotitration des Eisens nach der Dichromatmethode bestens zu empfehlen sein.

Zusammenfassung.

1. In N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure wurde ein neuer Redoxindikator gefunden, der gegenüber den gebräuchlichen Indikatoren der Diphenylaminreihe (Diphenylamin und Diphenylamin-p-sulfosäure) einige Vorzüge besitzt; vor dem Diphenylamin zeichnet er sich durch Wasserlöslichkeit und Unempfindlichkeit gegen Wolframsäure, vor Diphenylamin-p-sulfosäure durch größere Beständigkeit gegen oxydative Aufspaltung und dementsprechend viel kleinere Indikatorkorrektur aus.

2. Der Farbumschlag des neuen Indikators in verdünnten sauren Lösungen durch Einwirkung von Oxydationsmitteln erfolgt von Farblos nach Purpurrot; in Gegenwart von zweiwertigem Eisen tritt die Färbung des Indikators durch einen minimalen Überschuß von Dichromat, Permanganat oder Cerisulfat auf. Die rote Oxydationsverbindung ist analog

dem Vorgang beim Diphenylamin als holochinoides Salz der Disulfosäure des N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenylbenzidins aufzufassen, Durch reduzierende Mittel (FeII-lösung) entfärbt sich die rote Lösung des Indikators sofort, indem farblose Disulfosäure des N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenylbenzidins reversibel gebildet wird.

3. Das Umschlagsgebiet des Indikators in Verbindung mit der Eisen-Dichromattitration wurde in Lösungen, die an Schwefelsäure oder Salzsäure annähernd normal waren, zu 0,51 bis 0,59 Volt (Mikrotitration) bzw. 0,52 bis 0,63 Volt (Makrotitration) gefunden, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Die charakteristische bläulichrote Endfärbung des Indikators fällt mit dem Äquivalenzpunkt der Eisen-Dichromattitration praktisch zusammen.

4. Die Empfindlichkeit des Indikators ist recht groß; die erste eben wahrnehmbare Rosafärbung (in 5 *cm* Schichtdicke) erscheint bei einer $K_2Cr_2O_7$-Konzentration von 2 bis 3 . 10^{-6} n. Die Endfärbung des Indikators ist viel beständiger als diejenige der Diphenylamin-p-sulfosäure.

5. Der praktische Gebrauch des neuen Indikators wurde für die Makro- und Mikrotitration des Eisens geprüft, wobei die Titrationsergebnisse potentiometrisch kontrolliert wurden. Bei der Makrotitration des Eisens (0,05 bis 0,2 *g* Eisen, titriert mit 0,05 n- und 0,1 n-Dichromatlösung) wurde der Fehler der Indikatormethode zu $+0{,}05\%$ bestimmt, so daß für gewöhnliche Titrationen keine Indikatorkorrektur nötig erscheint. Auch die Dichromattitration des mit $SnCl_2$ reduzierten Eisens und die Rücktitration von Dichromat mit EisenII-lösungen unter Anwendung des neuen Indikators ergibt ohne jegliche Korrektur genaue Titrationswerte. Bei der Mikrotitration des Eisens (0,4 bis 4 *mg* Fe, titriert mit 0,005 n- und 0,01 n-Dichromatlösung) wurde für 0,02 *ccm* 0,1%ige Indikatorlösung ein Mehrverbrauch von 0,005 *ccm* 0,01 n-Dichromatlösung gefunden. Unter Anwendung dieser Korrektur wurden bei Titration von 2 *mg* Eisen fast theoretische Werte erhalten, für die Bestimmung von etwa 0,8 *mg* Eisen ergab sich ein Durchschnittsfehler von 0,17%, für 0,4 *mg* Eisen ein solcher von 0,26% des Gesamtwertes, wenn mit 0,005 n-Dichromatlösung titriert wurde. Auch die mikrotitrimetrische Bestimmung von Dichromat mit EisenII-lösungen nach der Indikatormethode liefert genaue Werte, und zwar ohne Indikatorkorrektur, wenn auf Farblos titriert wird. Der Vergleich mit der Diphenylaminsulfosäure, der unter denselben Titrationsbedingungen durchgeführt wurde, zeigte besonders in diesem Falle die Überlegenheit des neuen Indikators.

6. Die Lichtabsorption der farbigen Oxydationsprodukte der beiden Indikatoren Diphenylamin und N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure wurde zwischen 440 mμ und 700 mμ spektrophotometrisch bestimmt; auch wurden die typischen Farbkurven konstruiert.

Absorptionsspektrophotometrische Bestimmung von Benzylalkohol in Kirschwasser.

Von

H. Mohler und W. Hämmerle.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.

[Eingegangen am 25. April 1941.]

Im reinen Kirschwasser konnte als bisher unbekannter Bestandteil Benzylalkohol in Mengen von ungefähr 20 *mg/l* aufgefunden werden[1]), und in der Folge wurde eine chemische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die aber etwa langwierig ist[2]). Da Benzylalkohol als Benzolderivat selektiv absorbiert[3]), war es naheliegend, ein kürzeres Verfahren auf absorptionsspektrophotometrischem Wege zu suchen. Im Gegensatz zu der ersten Messung[3]) wurde in einem synthetischen Präparat eine kurzwellige Bande bei 233 mμ gefunden[4]), die jedoch in Naturprodukten nicht oder dann kurzwelliger auftrat. Wie in dieser Arbeit unter anderem gezeigt werden soll, kommt diese Bande nicht dem Benzylalkohol zu.

Testkurve.

Zur Ermittlung der neuen Testkurve standen zwei Präparate zur Verfügung. Das erste aus Benzaldehyd durch Disproportionierung mit Kalilauge gewonnene, vorgereinigte Präparat wurde in Äther gelöst, zweimal mit 10%iger Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, einmal mit 10%iger Kalilauge und dreimal mit Wasser gewaschen. Hierauf wurde die ätherische Lösung abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Hochvakuum sorgfältig fraktioniert und für die Ausmessung nur die mittlere Fraktion verwendet. Bei dem zweiten Präparat handelte es sich um Benzylalkohol Merck, reinst, der im Vakuum destilliert wurde. Aus 2 *ccm* wurden 0,5 *ccm* Vor- und 0,5 *ccm* Nachlauf abgetrennt; die mittlere, bei 89—94° und 3 *mm* Druck übergehende Fraktion wurde der Messung zugeführt.

Die Testkurve, welche sich auf eine einmolare Lösung bezieht, ist in Abb. 31 (S. 203) wiedergegeben. Man erkennt deutlich zwei Bandensysteme: Das erste, dessen Punkte gleicher Schwärzung photometrisch ausgemessen wurden[5]), im mittleren Ultraviolett mit Struktur, das zweite

[1]) H. Mohler und W. Hämmerle, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 329 (1935). — [2]) H. Mohler und W. Hämmerle, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 504 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 128 (1937/38). — [3]) H. Mohler und J. Pólya, Helv. Chimica Acta **20**, 96 (1937). — [4]) H. Mohler und W. Hämmerle, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 284 (1939). — [5]) Das selbstregistrierende Photometer wird in der Zeitschrift Helv. Chimica Acta beschrieben werden.

im kurzwelligen Ultraviolett ohne Struktur. Die Bande bei 233 mμ ist verschwunden.

Abb. 32 (S. 204) gibt die Kurve eines unreinen Benzylalkohols, Abb. 33 (S. 204) diejenige eines aus Kirschwasser isolierten und weitgehend gereinigten Präparates wieder. Die Identität der den Kurven 1 und 3 zugrunde liegenden Präparate ist unverkennbar. Das Präparat der Kurve 3 ist jedoch weniger rein als die Präparate der Testkurve.

Die Koordinaten der Kurvenmaxima des reinen Benzylalkohols sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

λ_{max} mμ	267	264	258	252	247	210
log ε . . .	1,89	2,16	2,25	2,19	2,07	3,85

Die Ähnlichkeit der Testkurve mit dem Benzolspektrum[1]) ist gut zu erkennen. Benzol besitzt in Lösung zwei Gruppen von Absorptionsbanden, nämlich acht Banden zwischen 269 und 229 mμ und eine zweite hochgelegene Gruppe im kurzwelligen Ultraviolett zwischen 206 und 193,5 mμ. Die ersten acht Banden (Teilbanden) kommen durch einen Elektronensprung zustande, dessen Frequenz mehrere Kernschwingungsfrequenzen überlagert sind. Die neue Messung des Benzylalkohols steht mit der früheren Aufnahme von Mohler und Pólya[2]) im Einklang.

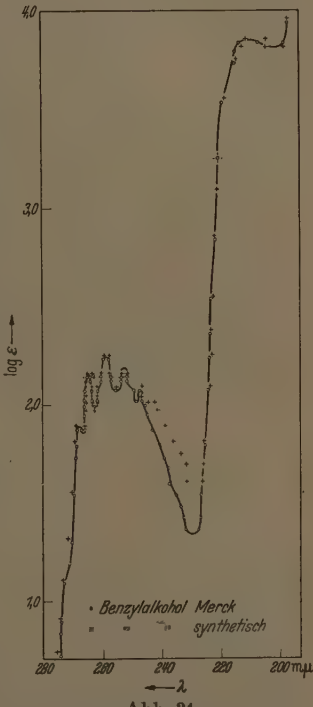


Abb. 31.
Testkurve des Benzylalkohols (molare Lösung in Hexan).

Quantitative Bestimmung.

Bei bekannter Testkurve kann die Absorptionsspektrophotometrie der quantitativen Bestimmung der betreffenden Substanz dienen. Die Konzentration c ergibt sich aus der Gleichung

$$c = \frac{1}{\varepsilon\, d} \log \frac{I_o}{I} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet: c die molare Konzentration, ε den molaren

[1]) H. Mohler, Lösungsspektren, Jena (1937). — [2]) a. a. O.

Extinktionskoeffizienten, d die Schichtdicke in Zentimetern, I_o die Intensität des einfallenden und I die des austretenden Lichtes. Unter Berücksichtigung der Schwarzschildschen Beziehung erleidet Gleichung (1) folgende Umformung:

$$c = \frac{n}{\varepsilon\, d} \log \frac{t}{t_o} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

n ist die Schwarzschildsche Konstante (hier 0,9), t die Expositionszeit für die Lösung (60 und 40 Sek.) und t_o diejenige für das Lösungsmittel (10 Sek.)[1]).

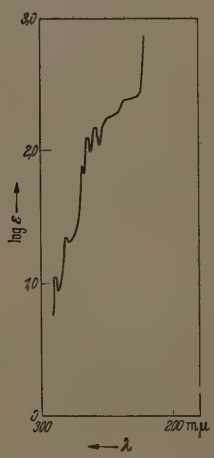


Abb. 32.
Unreiner Benzylalkohol (eigenes Präparat in Hexan).

n ist bekannt, t und t_o werden mit der Stoppuhr bestimmt und d wird von der Kalibrierung der Küvette abgelesen, während ε (bzw. log ε) aus der Testkurve entnommen werden kann. Da log ε als Funktion von λ aufgetragen ist, kann c aus verschiedenen ε-Werten ermittelt werden.

Die Testkurve bezieht sich, wie erwähnt, auf eine einmolare Lösung. Ist die Konzentration der unbekannten Lösung größer als einmolar, so liegt die Kurve im Koordinatensystem höher als die Testkurve, im anderen Fall tiefer.

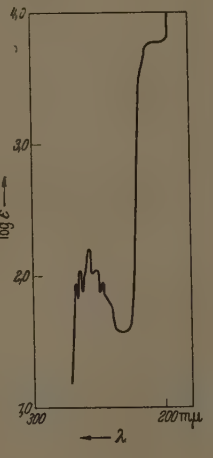


Abb. 33.
Benzylalkohol aus Kirschwasser. Nicht ganz rein. (In Hexan.)

Auf Grund der Beziehung

$$\log \varepsilon\, c = \log \varepsilon + \log c$$

und

$$\log \varepsilon\, c_1 = \log \varepsilon + \log c_1$$

ist die unbekannte molare Konzentration c_1 bzw. deren Logaritbmus

$$\log c_1 = \log \varepsilon\, c_1 - \log \varepsilon\, c + \log c.$$

Da c gleich 1 ist, ergibt sich log c_1 als Unterschied der Ordinaten der beiden Kurven. Das Vorzeichen des Logarithmus ist positiv, wenn die Kurve der unbekannten Lösung höher liegt als die der Testkurve, im anderen Fall ist das Vorzeichen negativ[2]).

Nach den Gleichungen (1) und (2) kann man die Konzentrationen auch berechnen durch Einsetzen der Schichtdicke, in welchen das Ab-

[1]) H. Mohler, Lösungssprektren, a. a. O. — [2]) Vgl. H. Mohler und H. Forster, diese Ztschrft. 108, 167 (1937).

sorptionsmaximum auftritt. Da n und ε_λ konstant sind und $\frac{t}{t_0}$ konstant gewählt werden kann, wird

$$c = \frac{\text{Konstante}}{d} \text{ und } c_1 = \frac{\text{Konstante}}{d_1}.$$

Die Konzentration ist also umgekehrt proportional der Schichtdicke und wir erhalten das der Colorimetrie zugrunde liegende Beersche Gesetz. Der Unterschied besteht nur darin, daß hier im Ultraviolett gemessen und die Farbgleicheit auf photographischem Wege ermittelt wird.

Im folgenden sind drei Beispiele aufgeführt, die zugleich Aufschluß geben über die Genauigkeit der Methode.

1. Beispiel.

Einwage: 14,6 *mg* Benzylalkohol (Molekulargewicht 108) in 30 *ccm* Hexan.

Zur Bestimmung der Konzentration dienten die Maxima bei[1]):

267 mμ mit $\log \varepsilon = 1{,}89$ und $\varepsilon = 77{,}6 : c_1$
264 „ „ $\log \varepsilon = 2{,}16$ „ $\varepsilon = 144{,}5 : c_2$
258 „ „ $\log \varepsilon = 2{,}25$ „ $\varepsilon = 177{,}8 : c_3$
252 „ „ $\log \varepsilon = 2{,}19$ „ $\varepsilon = 154{,}8 : c_4$.

c_1 aus Maximum bei 267 mμ; $d = 2{,}00$ *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$$c_1 = \frac{0{,}9}{77{,}6 \cdot 2{,}0} \log 6 = 0{,}00451 \text{ molar} = 14{,}6 \text{ mg in } 30 \text{ ccm}$$
(Fehler: 0%).

c_2 aus Maximum bei 264 mμ; $d = 1{,}10$ *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$$c_2 = \frac{0{,}9}{144{,}5 \cdot 1{,}1} \log 6 = 0{,}00440 \text{ molar} = 14{,}3 \text{ mg in } 30 \text{ ccm}$$
(Fehler: — 2,0%).

c_3 aus Maximum bei 258 mμ; $d = 0{,}70$ *cm*; $\frac{t}{t_0} = 4$.

$$c_3 = \frac{0{,}9}{177{,}8 \cdot 0{,}7} \log 4 = 0{,}00435 \text{ molar} = 14{,}1 \text{ mg in } 30 \text{ ccm}$$
(Fehler: — 3,4%).

c_4 aus Maximum bei 252 mμ; $d = 1{,}10$ *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$$c_4 = \frac{0{,}9}{154{,}8 \cdot 1{,}1} \log 6 = 0{,}00412 \text{ molar} = 13{,}3 \text{ mg in } 30 \text{ ccm}$$
(Fehler: — 8,9%).

Fehlermittel aus c_1—c_4: — 3,6%.

---

[1]) Die Bande bei 247 mμ tritt nicht immer deutlich auf und wird daher nicht miteinbezogen. Diejenige bei 210 mμ ist unscharf und wurde hier ebenfalls nicht berücksichtigt.

2. Beispiel.

Einwage: 29,4 *mg* in 30 *ccm* Hexan.

c_1 aus Maximum bei 267 mμ; d = 1,10 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_1 = 0{,}00820$ molar $= 26{,}6$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $-9{,}5\%$).

c_2 aus Maximum bei 264 mμ; d = 0,60 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_2 = 0{,}00807$ molar $= 26{,}1$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $-11{,}2\%$).

c_3 aus Maximum bei 258 mμ; d = 0,40 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_3 = 0{,}00983$ molar $= 31{,}8$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $+8{,}1\%$).

c_4 aus Maximum bei 252 mμ; d = 0,40 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 4$.

$c_4 = 0{,}00875$ molar $= 28{,}4$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $-3{,}4\%$).

Fehlermittel aus c_1—c_4: $-4{,}0\%$.

Die verhältnismäßig großen Streuungen in diesem Beispiel sind im wesentlichen auf Fehler beim Einstellen der kleinen Schichten zurückzuführen[1]). Im folgenden Beispiel, dem eine noch größere Einwage zugrunde lag, wurde die Lösung vor der Messung verdünnt, damit größere Schichten benutzt werden können, die eine feinere Abstufung ermöglichen.

3. Beispiel.

Einwage: 36,2 *mg* in 30 *ccm* Hexan. Die Lösung wurde auf 1:3 verdünnt.

c_1 aus Maximum bei 267 mμ; d = 2,30 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_1 = 0{,}00393$ molar $= 38{,}2$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $+5{,}5\%$).

c_2 aus Maximum bei 264 mμ; d = 1,30 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_2 = 0{,}00373$ molar $= 36{,}3$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $+0{,}3\%$).

c_3 aus Maximum bei 258 mμ; d = 1,10 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_3 = 0{,}00358$ molar $= 34{,}8$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $-3{,}8\%$).

c_4 aus Maximum bei 252 mμ; d = 1,20 *cm*; $\frac{t}{t_0} = 6$.

$c_4 = 0{,}00377$ molar $= 36{,}6$ *mg* in 30 *ccm* (Fehler: $+1{,}1\%$).

Fehlermittel aus c_1—c_4: $+0{,}8\%$.

---

[1]) Mit der Mikroküvette [vgl. H. Mohler, Helv. Chimica Acta 20, 282 (1937)] sind feinere Einstellungen möglich; die Handhabung unseres Modells ist jedoch bei Schichten $> 0{,}5$ *cm* unpraktisch, weshalb in solchen Fällen das Balyrohr vorgezogen wird.

Diese Beispiele ergeben den bei der photographischen Methode unter Einbeziehung der Absorptionsmaxima üblichen Fehler[1]) von ungefähr $\pm 5\%$. Bei Meßpunkten der an- oder absteigenden Kurvenäste beträgt er allgemein nur ungefähr $\pm 2\%$.

An Stelle der molaren Konzentration kann der Messung die prozentuale zugrunde gelegt werden. Diesbezügliche Berechnungen für Farbstoffe und chemische Kampfstoffe wurden früher mitgeteilt[2]).

Wie eingangs erwähnt worden ist, fallen bei Kirschwasser Benzylalkoholmengen von ungefähr 20 *mg/l* an. Ein Fehler von $\pm 5\%$ entspricht bei dieser Größenordnung einer Schwankung von 19—21 *mg*. Bei einem Fehler von $\pm 10\%$ müßten Schwankungen von 18—22 *mg* eingerechnet werden. In Berücksichtigung dessen, daß es sich um die Bestimmung des natürlichen Schwankungen unterworfenen Bestandteiles einer Spirituose handelt, dürfte die Methode hinreichend genau sein.

Parallelversuche mit dem mikrochemischen Verfahren wurden früher bekanntgegeben[3]). Bei vier Kirschwässern des freien Handels wurde in der bei der Hochvakuumdestillation vom Wachs abgetrennten Bukettfraktion der Benzylalkohol nebeneinander spektrophotometrisch und als Benzoesäure titrimetrisch bestimmt. Auf Grund der neuen Testkurve erfahren die spektrophotometrischen Werte eine kleine Korrektur. Die Zahlen unter c) (S. 304) der zitierten Arbeit sind in Tabelle II neu zusammengestellt.

Tabelle II.

	Benzylalkohol	
	spektrophotometrisch ermittelt *mg/l*	als Benzoesäure bestimmt *mg/l*
Probe 1	28	25
Probe 2	18,5	17
Probe 3	28	26
Probe 4	14,5	13

Da bei dem langwierigen mikrochemischen Analysengang Verluste eintreten können, überrascht es nicht, daß die spektrophotometrischen Werte etwas höher liegen als die titrimetrischen.

---

[1]) A. Lambrechts, Bull. Soc. chim. Biol. **21**, 122 (1939), fand bei der ebenfalls von uns angewendeten Henri-Methode einen Fehler von 3—4%. — [2]) H. Mohler und H. Forster, a. a. O.; H. Mohler und J. Sorge, Helv. Chimica Acta **23**, 104 (1940). — [3]) H. Mohler und W. Hämmerle, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 284 (1939).

Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Werden zwei Benzylalkohollösungen der Konzentrationen c_1 und c_2 und der Schichten d_1 und d_2 verglichen, so muß bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes (gleiches ε)

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2$$

sein.

Das Beersche Gesetz ist nicht allgemein gültig, sein Geltungsbereich muß vielmehr von Fall zu Fall festgestellt werden.

Im vorliegenden Beispiel wurden Lösungen von 0,19, 0,019 und 0,0019 molar benutzt. Die höchste Bande trat dabei in den in Tabelle III zusammengestellten Schichten auf.

Tabelle III.

Molarität	0,19	0,019	0,0019
Schicht etwa *cm* . .	0,02	0,20	2,00

Das Beersche Gesetz hat somit in dem untersuchten Bereich Gültigkeit, denn eine Lösung von 10- bzw. 100mal kleinerer Konzentration absorbiert in 10- bzw. 100mal größeren Schichten.

Die angeführten Molaritäten ergeben rund 4—400 *mg* Benzylalkohol in 20 *ccm* Hexan. Wie im folgenden gezeigt werden wird, fallen bei der Analyse von Kirschwasser ungefähr 20 *mg* in 10—30 *ccm* Hexan an, so daß der geprüfte Bereich dem vorliegenden Zweck genügt.

Bestimmung des Benzylalkohols im Kirschwasser.

In dem zur Untersuchung von Kirschwasser ausgearbeiteten mikrochemischen Analysengang[1]) wird das bei der Hochvakuumdestillation vom Wachs abgetrennte Destillat mikroverseift und mit Wasser versetzt. Die Alkohole werden durch Ausäthern der alkalischen Lösung abgetrennt, getrocknet und nach Verdunsten des Äthers in 10—30 *ccm* Hexan aufgenommen. Diese Lösung, die den aus 1,5 *l* Kirschwasser anfallenden Gesamtbenzylalkohol enthält, wird spektrophotometriert.

Diese Lösung ist nicht immer farblos, sondern bisweilen gelb. Mit Tierkohle könnte sie entfärbt werden. Diese Reinigung scheidet jedoch aus, weil die Kohle auch Benzylalkohol adsorbiert. Eine Lösung mit 21,3 *mg* Benzylalkohol zeigte nach der Behandlung mit Tierkohle nur noch 9,2 *mg*; bei einer andern Lösung sank der Wert von 15,9 *mg* sogar auf 5,4 *mg*.

Die gelbe Farbe stört nicht, da die Messung sich auf den unsichtbaren Teil des Spektrums bezieht. Hingegen zeigt das Spektrum des Benzylalkohols nach der oben beschriebenen Abtrennung meist keine gute

[1]) H. Mohler und W. Hämmerle, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 504 (1936) und Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 284 (1939).

Struktur. Offenbar werden die Schwingungen des Benzolkerns durch Fremdmoleküle beeinträchtigt. Abb. 34 gibt eine kleine Auswahl von solchen Kurven wieder. Sie beziehen sich auf Spirituosen mit 7, 9, 14 und 28 *mg* Benzylalkohol im Liter, wobei es sich nur im letzteren Fall um reingehaltenes Kirschwasser handelt, die anderen drei Proben sind gespritet und zum Teil mit Essenzen versetzt. Die Kurven sind auf einmolare Lösungen umgerechnet worden.

Bei der Spirituose mit 7 *mg* Benzylalkohol ist überhaupt keine Struktur mehr zu erkennen. In solchen Fällen rechnet man mit dem höchsten Punkt der Testkurve im Gebiet der Teilbanden ($\log \varepsilon_{258} = 2{,}25$; siehe Tabelle I, S. 203) und den korrespondierenden Werten $\left(\text{d und } \frac{t}{t_n}\right)$ der Kurve der zu bestimmenden Lösung bei der gleichen Wellenlänge. Der Fehler kann in solchen Fällen leicht erheblich größer als 5% sein, was aber bei diesen ohnehin zu beanstandenden kleinen Mengen praktisch kaum mehr ins Gewicht fällt.

Treten nicht alle Teilbanden auf, so ist die Wellenlänge der vorhandenen Banden besonders genau zu ermitteln, damit die entsprechenden ε-Werte der Testkurve in die Rechnung eingesetzt werden können. Im Beispiel der Spirituose mit 9 *mg* Benzylalkohol der Abb. 34 würde es beispielsweise zu einem Fehlresultat führen, wenn die Extinktionshöhe der Inflexion bei $\sim$ 235 mμ berücksichtigt würde. Die maßgebenden Stellen der Kurven in Abb. 34 sind durch Pfeile gekennzeichnet.

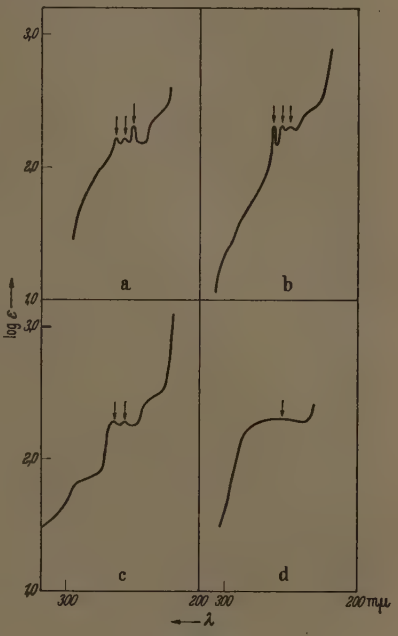


Abb. 34.
Benzylalkohol aus Kirschwasser (in Hexan). a: 28 *mg/l*; b: 14 *mg/l*; c: 9 *mg/l*; d: 7 *mg/l*. a = echtes, c—d mit Sprit und z. T. mit Essenzen versetztes Kirschwasser. Die Kurven sind in allen Fällen auf molare Lösungen umgerechnet.

Für experimentelle Mitarbeit danken wir den Herren H. Gasser und J. Sorge. Technische Einzelheiten sind früher mitgeteilt worden[1]).

[1]) H. Mohler und J. Pólya, Helv. Chimica Acta **19**, 283 (1936) und H. Mohler, Helv. Chimica Acta **20**, 282 (1937).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. F. Fuhrmann, Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen. VI, 133 Seiten mit 60 Abbildungen. Verlag von Julius Springer, Wien 1941. Preis br. RM. 8.70.

Die Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration für alle chemischen Vorgänge läßt es begreiflich erscheinen, daß ihrer Bestimmung besonderes Interesse zugewendet wird. Das hat wesentlich zur Ausgestaltung der Technik der p_H-Messung beigetragen. Namentlich das elektrometrische Verfahren, das gegenüber der colorimetrischen Methode den Vorzug größerer Genauigkeit und allgemeiner Anwendbarkeit besitzt, findet vielseitige Verwendung, so vor allem auch bei medizinisch-chemischen und biochemischen Arbeiten, weil man hier mit ganz geringen Mengen Untersuchungsmaterial auskommen muß, ohne daß die Genauigkeit der Bestimmung darunter leidet. In der vorliegenden Schrift werden zunächst die theoretischen Grundlagen der elektrometrischen p_H-Messung klar und verständlich behandelt, dann wird eine Reihe bewährter Verfahren zur elektrometrischen p_H-Messung beschrieben, wobei namentlich auf die apparative Anordnung für kleine und kleinste Lösungsmengen eingegangen wird. Jeder Chemiker, der sich mit der elektrometrischen p_H-Messung kleiner Lösungsmengen rasch vertraut machen will, findet in dem Fuhrmannschen Buch Rat und Anleitung. R. Fresenius.

Über eine Methode, Thermoelementpaare zu vereinigen, berichtet H. M. Trimble[1]). Sie ist im Original einzusehen. K. Fresenius.

Die Herstellung von mikroskopischen Glaskugeln beschreiben C. R. Bloomquist und A. Clark[2]). Das von ihnen benutzte Verfahren ist im Original einzusehen. K. Fresenius.

Das Loslösen anhaftender Gummistopfen von Thermometern, Büchnertrichtern, Röhren usw. bewirkt A. J. Bailey[3]) einfach mit dem Stiel einer kleinen dreikantigen Feile, wie man sie im Laboratorium zum Anfeilen von Glasröhren benutzt. Man hält das Thermometer in der einen Hand und setzt den zugespitzten sechskantigen Stiel der Feile unter den Stopfen nächst dem Glas etwa 3 *mm* tief ein. Dabei dreht man die rechte Hand nach dem Körper zu. Fortgesetztes Drehen zieht den Gummistopfen vom Glas ab. K. Fresenius.

Einen Drahtschneider für Glasröhren beschreibt A. A. Hirsch[4]): Man reiht auf einen Chromnickeldraht von etwa 100 *cm* Länge eine Anzahl, 10—15 Stück, Glasperlen auf, wie man sie zum Isolieren der Zuleitungsdrähte für Kommutatorbürsten an Dynamos benutzt, hängt an

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 52 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 61 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 52 (1940). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 48 (1940).

jedes Ende des Drahtes je ein Messinggewicht an und schlingt dann diesen Draht 1½mal derart um das zu zerschneidende Glasrohr, daß eine volle Windung straff am Glase anliegt, der übrige Windungsteil aber durch die richtig zu verschiebenden Glasperlen vom Glasrohr und von der Heizwindung isoliert ist. Leitet man nun einen Strom von etwa 1000 Watt durch einen Lampenwiderstand mit 110 Volt durch Vermittlung von Klemmschrauben, die sich an den Messinggewichten befinden, etwa 1 Min. lang durch den Draht, so entsteht an der so erhitzten Stelle der Glasröhre ein ringsum laufender Sprung auch bei Glasröhren gewöhnlicher Sorte, besonders, wenn man an der Stelle, wo sich die beiden nicht isolierten Drahtstücke einander nähern, einen Feilstrich anbringt.

K. Fresenius.

Einen wasserfesten Laboratoriumsrührer mit leicht benutzbaren ölbeschickten Bronzehaltern, der den bisher üblichen Glas-an-Glas-Rührern mit Quecksilberdichtung vorzuziehen ist, hat G. Calingaert[1]) empfohlen; ein solcher Rührer ist für größere Geschwindigkeiten geeignet, ist weder zerbrechlich, noch schwerfällig, vermeidet die Benutzung von Quecksilber und nimmt während des Betriebes keine Flüssigkeit an.

K. Fresenius.

Neue Apparate zur qualitativen Halbmikroanalyse schlägt H. H. Barber[2]) vor: a) Probiergläser aus Pyrexglas Nr. 2370, 100 *mm* lang, 13 *mm* ∅ mit Ausguß, um das Ausgießen zu erleichtern. b) Filterröhren aus Pyrexglas Nr. 2370, ebenfalls mit Ausguß, 100 *mm* lang, 13 *mm* ∅; Ansatzrohr 20 *mm* vom oberen Rand entfernt, 30 *mm* lang, am Ansatz 5 *mm* ∅, nach außen konisch weiter werdend auf 8 *mm* ∅. Eine Abart des Filterrohrs, bei dem das seitliche Ansatzrohr gleichmäßig 8 *mm* weit, also nicht konisch ist, trägt im Ansatzrohr ein kleines Gummiventil, das sich nur nach außen öffnet. c) Semimikrotrichter zum Gebrauch zusammen mit den Filterröhren. Der Stiel hat bei 5 *mm* ∅ unter dem Oberteil und 1,5 *cm* über dem unteren Ende eine Einschnürung, so daß er in seinem oberen Teil mit gewöhnlicher Verbandwatte oder mit Glaswolle beschickt werden kann. Tiefe und Pressung des Filtermaterials bestimmen den Widerstand und die Geschwindigkeit der Filtration. Eine solche Glaswollefüllung braucht nur selten ausgewechselt zu werden und wird nicht von Agenzien angegriffen, die nicht mit Glas reagieren. d) Druckfilterrohr zum Gebrauch zusammen mit dem Probierrohr mit Ausguß oder einem Saugkolben. Sein äußerer Durchmesser ist etwas kleiner als der Innendurchmesser des Probierröhrchens Nr. 2370 mit Ausguß, der Rauminhalt etwas geringer als der des Filterröhrchens unterhalb des Ansatzrohres. Das obere Ende des Rohres ist aufgebördelt, so daß es auf dem oberen Rand des Probierrohres Nr. 2370 aufruhen kann, wenn es dort eingesetzt wird. Das zusammengezogene untere Ende des Druckfilterröhrchens wird wie der Trichter mit Verbandwatte oder Glaswolle beschickt. Zum Gebrauch setzt man die so beschickte Filterröhre in das Probierrohr und übt nach der Zugabe der zu

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 51 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 58 (1940).

filtrierenden Flüssigkeit mittels eines Gummiballons von etwa 56 *ccm* Fassungsraum, der mit einer an das Filterrohr dicht anschließenden Spitze versehen ist, einen mit der Hand regulierbaren Druck aus. Falls die zu filtrierende Lösung heiß zu halten ist, kann man die ganze Vorrichtung in ein heißes Wasserbad einsetzen oder man kann eine kleine Menge des Filtrats während der Filtration heizen. Die Lösung kann auch mittels der Zentrifuge filtriert werden, doch ist die Zentrifuge in den meisten Fällen durch den Druckballon zu ersetzen. Das Verfahren ist einfach in der Anschaffung und im Betrieb billig, der Vorgang leicht zu beobachten und zu regeln. Gegebenenfalls kann in der Hitze gearbeitet werden und Filtrat und Niederschlag sind zu weiterer Bearbeitung bereit. e) Eine Vakuumdruckbirne ist eine gewöhnliche Ohrenspritze aus Gummi; sie kann als Saug- oder Druckpumpe Verwendung finden, als Saugpumpe mit dem Filterröhrchen zusammen, als Druckpumpe mit dem Druckfilterrohr. Eine gute neue Ohrenspritze kann als Saugpumpe eine Quecksilbersäule 8 *cm* hoch anheben, als Druckpumpe einen Druck von 30 *cm* Quecksilbersäule ausüben. Arbeitet man mit dem Filterröhrchen und dem Gummiballon als Saugpumpe, so kann man Röhrchen und saugenden Ballon in ein Gestell einstellen und die Filtration ohne weitere Überwachung vor sich gehen lassen.

Ein Filterstab ist ein oben 1 *cm* weites, bis auf 3 *cm* von oben auf 6 *mm* konisch zulaufendes 10,5 *cm* langes Glasrohr, das bei 3,8 *cm* von oben noch eine Einschnürung auf 1,5 *mm* hat, um dann darunter mit 6 *mm* ∅ zu endigen. Das Glasrohr wird im eingeschnürten Teil mit Verbandwatte oder Glaswolle beschickt. Heißwasserbad: Im wesentlichen ein Haltegestell für die Proberöhrchen Nr. 2370 aus Aluminiumblech von 1,56 *mm* Wandstärke mit oberer und unterer Lochplatte. Die Löcher in der oberen Platte haben 14 *mm* ∅, sind numeriert und stehen im Abstand von 18 *mm* von Mitte zu Mitte; die Löcher in der unteren Platte haben 8 *mm* ∅ und entsprechen genau den Löchern der oberen Platte. Der äußere Durchmesser der Platte ist 85 *mm*. Diese Größe paßt in ein 600 *ccm*-Pyrexbecherglas. Eine kleine elektrische Heizplatte reicht meist zum Heizen des Wassers im Becherglas aus. Der Gebrauch der geschilderten Apparate wird vom Verfasser an einer qualitativen Halbmikroanalyse aus Gruppe II erläutert. K. Fresenius.

Einen Apparat zur Bestimmung von Jod empfiehlt F. X. Gassner[1]). G. M. Karns[2]) sowie H. v. Kolnitz und R. E. Remington[3]) haben einen durch Einfachheit, Genauigkeit und Verwendbarkeit bewährten Apparat hergestellt, zu dem Gassner noch einige Verbesserungen vorschlägt: Er ersetzt den lackierten Messingbrenner, der korrodiert werden kann, durch einen vollständig aus rostfreiem Stahl hergestellten Brenner, der auch eine viel niedrigere Wärmeleitfähigkeit hat. Die vier Sauerstoffzuleitungen sind durch ein einziges Zuleitungsrohr ersetzt, das den Sauer-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 120 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 299 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 138 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 38 (1933); vgl. diese Ztschrft. **94**, 138 (1933).

stoff zu den rostfreien Stahlrohren durch eine eingebaute Ausgleichskammer zuführt. Das Auslaßrohr besteht ebenfalls aus rostfreiem Stahl, da die Glasrohre zuweilen durch die Hitze zersprangen. Alle Verbindungen sind mit einem besonderen, hitzebeständigen, korrosionsfesten Material gelötet. — Um der Gefahr einer Explosion auszuweichen, die eintreten kann, wenn Schlacken von stark aschehaltigen Mustern die Spitze des eingeschnürten Rohres in der ersten Waschflasche verstopfen, ist ein einfaches Zwischengefäß eingeschaltet. Die Gabelspitzen, die das Muster festhalten, sind aus einer Eisenlegierung gefertigt, die besonders gegen Oxydation bei hohen Temperaturen widerstandsfähig ist. Der Brenner ist um 15 *cm* verkürzt und ist trotzdem noch lang genug, um Futtermuster von bis zu 30 *cm* Länge verbrennen zu lassen. — Der obere Teil des Brenners wird entweder mit einem weithalsigen 1 *l*-Erlenmeyerkolben oder einer weithalsigen Extraktionsflasche bedeckt; die letztere Form eignet sich mehr, da sie weniger zerbrechlich ist und man nachher rascher und vollständiger die Verbrennung darin bewirkt. Ein mißfarbig gewordenes Brenneroberteil kann man durch 5 Min. langes Eintauchen in ein auf 70° C erwärmtes Gemisch von 25% konz. Salpetersäure, 3% Flußsäure und 72% Wasser reinigen, doch darf man den Brenner nicht zu tief eintauchen, die Beizflüssigkeit darf nicht mit irgend einer der Lötstellen in Berührung kommen. — Der Apparat hat sich auch bei der Untersuchung von biologischem Material, z. B. von Schilddrüsen, gut bewährt.

K. Fresenius.

Über Schaulinien in ternären Flüssigkeitssystemen schreibt J. Bachman[1]). Die direkte Interpolation von Schaulinienergebnissen in graphischen Darstellungen ternärer Systeme ist ungenau. Die meisten Methoden für indirekte Interpolation erfordern beträchtliche Versuchsbelege. Die Methode von A. V. Brancker, T. G. Hunter und A. W. Nash[2]), die nur zwei durch Versuche festgestellte Schaulinien erfordert, führt die Schaulinienkurven auf gerade Linien zurück durch Annahme einer wechselnd dimensionierten Ordinatenachse, die sich auf eine Arbeit von R. M. Woodman[3]) für das System Toluol-Essigsäure-Wasser stützt. Diese Methode erfordert erhebliches Planzeichnen, um die Maße der Ordinatenachse zu erhalten.

Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode erfordert nur zwei durch Versuche bestimmte Punkte und führt die Schaulinienkurven auf Gerade im rechtwinkligen Koordinatennetz zurück.

Wenn A und B die nicht mischbaren Anteile eines ternären Flüssigkeitssystems sind, so wird eine Aufzeichnung der Gewichtsprozente von A in der A-reichen Schicht gegen die Gewichtsprozente von B in der B-reichen Schicht eine, wie A. V. Brancker, T. G. Hunter und A. W. Nash ausgeführt haben, typische Schaulinienkurve erzeugen. Die Gleichung dieser Kurve lautet: $xy = ax + by$ [1], wobei x die Gewichtsprozente A, y die Gewichtsprozente B, a und b aber Kon-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 38 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 35 (1940); vgl. diese Ztschrft. **122**, 66 (1941). — [3]) Journ. Phys. Chem. **30**, 1283 (1926).

stanten sind. Schreibt man diese Gleichung in der Form: $x = \frac{a\,x}{y} + b$ [2], so zeigt sich, daß eine Aufzeichnung von x gegen das Verhältnis von x zu y eine Gerade ergeben wird; folglich wird, wenn die Gewichtsprozente A der A-reichen Schicht zu den Gewichtsprozenten B der B-reichen Schicht aufgetragen werden, eine Gerade entstehen.

Erläuternde Tabellen und Schaubilder sind beigegeben und im Original einzusehen. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

K. Fresenius. Edith Kroupa.

Eine Abänderung der Methode von W. H. Rauscher[1]) **zur Quecksilberbestimmung** bringen A. Shukis und R. C. Tallman[2]). Die Hauptfehlerquelle der genannten Methode ist, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln winzige Quecksilberteilchen nach der Reduktion auf der Flüssigkeitsoberfläche, vermutlich durch Oberflächenspannung, schwimmend bleiben; sie werden beim Abhebern mit abgezogen und vereinigen sich dann nicht mit dem Hauptquecksilberkügelchen. Dieser Schwierigkeit begegnen die Verfasser, indem sie das Muster direkt in ein tariertes Zentrifugierrohr von 15 *ccm* Inhalt einwägen und das Erwärmen und alle anderen Handhabungen nach der Vorschrift von W. H. Rauscher in diesem Zentrifugierrohr anstatt im Pyrexprobierrohr ausführen. Ist das Erwärmen beendet, so zentrifugiert man das Rohr mit Inhalt 5 Min. lang mit etwa 2800 U/Min. und vereinigt auf diese Weise alle schwimmenden Teilchen mit der Hauptquecksilberkugel am Boden des Rohres, saugt dann die überstehende Flüssigkeit ab, setzt Wasser zum Auswaschen des Quecksilberkügelchens zu und zentrifugiert das Rohr mit Inhalt abermals. Dieses Waschen kann nach Bedarf wiederholt werden. Das Lösen des Quecksilbers und seine Bestimmung durch Titration sind, wie angegeben, in der Originalarbeit beschrieben. Um die Reaktion im gleichen Zentrifugenrohr zu vollenden, gibt man eine 0,1—0,2 n-Rhodanlösung zu, um die große Flüssigkeitsmenge zu vermeiden, die bei der Methode nach W. H. Rauscher erforderlich wäre. Man erreicht eine genügende Genauigkeit bei der Titration durch Verwendung einer auf 0,02 *ccm* eingeteilten Bürette. Zur Analyse benutzt man Muster von 100—200 *mg*. Die genaue Menge hängt vom Quecksilbergehalt ab, den man zu finden glaubt. Das Eintauchen des unteren Teiles des Zentrifugierrohres in ein auf 170—180° geheiztes Ölbad während des Erhitzens ist besser geeignet als das Erhitzen über dem Gasbrenner, da auf diese Weise Stoßen und Spritzen vermieden werden. Eine Erwärmungsdauer von 15 Min. sichert die völlige Reduktion der Quecksilberverbindungen besser als die ursprünglich vorgeschriebene Dauer von 5 Min. K. Fresenius.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 331 (1938); vgl. diese Ztschrft. **120**, 113 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 123 (1940).

Über die Mikro-Eisenbestimmung mit dem Silberreduktor berichten S. M. Edmonds und N. Birnbaum[1]). Nach Kritik früherer Arbeiten finden die Verfasser, daß es unnötig ist, die Reduktion und das Auswaschen in einer Wasserstoffatmosphäre auszuführen, wie es C. F. Fryling und F. V. Tooley[2]) vorgeschlagen haben; dabei ist vorausgesetzt, daß man nur wenig vom Silberreduktor verwendet. Wegen des kleinen Umfanges der Kolonne kann die Säuremenge, die zum Eisenfreiwaschen nötig ist, bedeutend verringert und auf diese Weise der Peroxydfehler vernachlässigt werden. Die hier beschriebene Methode ist eine direkte Anpassung an die Makromethode von G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds[3]), bei der man die Apparatgröße dem Verhältnis zur tatsächlichen Menge des zu bestimmenden Eisens angepaßt hat.

Bedarf an Material. 0,01 m-Cerisulfatlösung; man stellt sie durch Verdünnen einer 0,1 m-Lösung her, die gegen Natriumoxalat (Normallösung des Bureau of Standards) nach der Methode von G. H. Walden, L. P. Hammett und R. P. Chapman[4]) eingestellt worden ist. Eine 0,1 m-Eisenalaunlösung wird durch Reduktion im Silberreduktor und Titrieren mit 0,1 m-Cerisulfatlösung nach der Methode von G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds[5]) eingestellt. Eine 0,002 m-Lösung stellt man dann durch Verdünnen der 0,1 m-Ferroalaunlösung her. m-Salzsäure stellt man aus doppelt destillierter, konstant siedender Säure her; diese Vorsicht erwies sich als nötig, da die beste Sorte der zur Verfügung stehenden Säure 0,0001% Eisen enthielt. Da zu einer Bestimmung etwa 3 *ccm* dieser Säure gebraucht werden, so würde man 0,003 *mg* Eisen einführen, entsprechend 0,006 *ccm* einer 0,01 m-Cerisulfatlösung.

Der Silberreduktor ist wie üblich gebaut, aber etwa 20 *cm* lang und von 1 *cm* innerem Durchmesser. Man kann zu diesem Zweck eine Bürette verwenden; man braucht etwa 7 *g* Silber, das man durch Fällen mittels Kupfers herstellt[5]). Mit einem Reduktor dieses Umfanges kann man die Waschflüssigkeit auf 20 *ccm* beschränken. Man gibt das salzsaure Waschwasser in kleinen Mengen zu, indem man jedesmal bis zum Ende der Säule ablaufen läßt, ehe man wieder Säure zugibt. Die ersten zwei oder drei Anteile benutzt man zum Spülen des Becherglases, in dem die Eisenlösung enthalten war.

Analysenvorschrift. Man gießt 10 *ccm* einer m-Salzsäurelösung, die das Eisen als Ferroalaun enthält, durch den Reduktor mit einer Geschwindigkeit von 10 *ccm* je Minute, nachdem die Kolonne mit 20 *ccm* m-Salzsäure gespült war; man gibt 2 Tropfen des 0,001 m-o-Phenanthrolin-Eisenindikators zu und titriert mit 0,010916 m-Cerisulfatlösung unter Benutzung einer kalibrierten 5 *ccm*-Mikrobürette. Die dem Original beigegebene Tabelle enthält die Ergebnisse. Bei sämtlichen Angaben ist die Indikatorkorrektion von 0,010 *ccm* bereits abgezogen. K. Fresenius.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 58 (1940). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 826 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 427 1937/38). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 350 (1934). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2649 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 204 (1934). — [5]) G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds, Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 350 (1934).

Mikroanalyse von Zink. In der ersten Arbeit einer Serie von Veröffentlichungen über mikroanalytische Bestimmungs- und Trennungsmethoden für Zink mit Hilfe von o-Oxychinolin wird von Ch. Cimerman und P. Wenger[1]) die mikrogravimetrische Zinkbestimmung beschrieben. Die Bestimmung wurde sowohl unter Verwendung von Mikro-Filterstäbchen nach F. Emich[2]) als auch in Filterbechern nach E. Schwarz-Bergkampf[3]) durchgeführt. Zur Fällung wird die neutrale, 1,5 *ccm* betragende Lösung, die 1—3 *mg* Zink enthält, in einen Jenaer Mikrobecher (55 *mm* Höhe, 18 *mm* Durchmesser) bzw. in einen Jenaer Mikrofilterbecher G 4 gebracht, mit 1 Tropfen Merckschem Universalindikator, 2 Tropfen 10%iger Essigsäure und 6—7 Tropfen 40%iger Natriumacetatlösung versetzt, bis der Indikator einen p_H-Wert von 5—6 anzeigt. Man erhitzt nun auf einem Kupferblock zum beginnenden Sieden und fällt das Zink tropfenweise unter Verwendung einer Mikro-Meßpipette mit frisch bereiteter alkoholischer 1%iger Lösung von o-Oxychinolin, wobei man einen Überschuß von 0,1—1 *ccm* anwendet. (Die nötige Reagensmenge ermittelt man zweckmäßig in 1—2 mit annähernd gleichen Mengen in einem 90 *mm* hohen und 15 *mm* weiten Reagensglas ausgeführten Vorversuchen, wobei man die Oxychinolinlösung ebenfalls aus einer Meßpipette tropfenweise zusetzt und durch Zentrifugieren ein rasches Absetzen des Niederschlages erreicht. Die Fällung ist beendet, wenn ein neuerlicher Reagenszusatz keine Trübung mehr hervorruft. Der Reagensbedarf kann so auf 0,1—0,3 *ccm* genau ermittelt werden.) Nach Umschwenken erwärmt man 1—2 Min. auf kochendem Wasserbad, läßt 10 Min. absitzen, filtriert durch leichtes Ansaugen und wäscht 5mal mit je 1—2 *ccm* warmem, doppelt destilliertem Wasser. Man trocknet den Niederschlag 30 Min. unter Durchsaugen eines langsamen Luftstromes in einer Trockenvorrichtung nach A. A. Benedetti-Pichler[4]) bei einer Innentemperatur von 155—158° (Temperatur des Blockes 165—168°) bzw. bei Verwendung des Filterbechers in einem speziell dazu konstruierten Trockenschränkchen[5]), bei dem die Temperaturdifferenz zwischen Kästchen und Innenraum des Filterbechers nur etwa 3—4° beträgt. Nach 15 Min. langem Auskühlen wird das Gefäß mit feuchtem Flanell und zwei Lederläppchen abgewischt, 15 Min. neben der Waage auf einem Nickelblock belassen und nach 5 Min. dauerndem Angleichen in der Waage und weiteren 5 Min. auf der Waagschale in der 25. Minute gewogen. Aus dem Gewicht der krystallwasserfrei getrockneten Verbindung errechnet sich der Zinkgehalt durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1849. Die so erhaltenen Werte weichen nach den mitgeteilten Versuchen der Verfasser höchstens $\pm$ 0,3% vom theoretischen Gehalt ab. Die Reinigung der Filter erfolgt durch Lösen des Niederschlages in heißer verdünnter Salzsäure und Nachwaschen mit Wasser.

In der folgenden zweiten Veröffentlichung der gleichen Verfasser wird von Ch. Cimerman und P. Wenger[6]) über die mikro-maßanalytische

[1]) Mikrochemie **24**, 148 (1938). — [2]) Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 84 (1926). — [3]) Diese Ztschrft. **69**, 321 (1926). — [4]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 6 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 246 (1930). — [5]) Hergestellt von der Firma P. Haack, Wien. — [6]) Mikrochemie **24**, 153 (1938).

Zinkbestimmung nach Fällung mit o-Oxychinolin aus essigsaurer und alkalischer Lösung berichtet. Sie erfolgt durch Zusatz von Bromat und Bromid zur salzsauren Lösung des Oxinatniederschlages und jodometrische Bestimmung des Überschusses an Brom.

Zur Fällung aus essigsaurer Lösung bringt man 5—10 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Probelösung, die 2—3 *mg* Zink enthalten, in ein 50 *ccm* fassendes Erlenmeyerkölbchen, fügt 2—3 Tropfen Merckschen Universalindikator, 2 Tropfen 10%iger Essigsäure und so viel 40%ige Natriumacetatlösung zu, daß ein p_H-Wert von 5—6 erreicht ist. Nun wird auf einem Kupferblock zum beginnenden Sieden erhitzt, tropfenweise aus einer graduierten Mikropipette ein Überschuß an frisch bereiteter alkoholischer Oxychinolinlösung (1%ig) zugefügt [0,62—0,89 *ccm* je Milligramm Zink[1])] und nach Umschütteln und 10 Min. langem Stehen (die letzten 5 Min. wird mit Wasser gekühlt) mit Hilfe eines Filterstäbchens aus Jenaer Glas [11 *cm* lang, mit Filterplatte G 3[2])] mit leichtem Unterdruck filtriert. Man wäscht 5mal mit je 2 *ccm* warmem, doppelt destilliertem Wasser und spült schließlich das Filterstäbchen mit 2 n-Salzsäure ab, wobei man mit Hilfe eines an den Stiel des Filters mit Gummischlauch befestigten und mit Watte beschickten Glasröhrchens die Flüssigkeit aus der Filterkuppe bläst. Man bringt das Filter hierauf in ein Becherglaschen, wiederholt das Waschen mit 2 n-Salzsäure unter Ansaugen und Ausblasen 4—5mal und löst schließlich den Zinkniederschlag im Erlenmeyerkölbchen mit einigen Kubikzentimetern 2 n-Salzsäure völlig auf (Gesamtverbrauch an Salzsäure etwa 10 *ccm*). Nach Zusatz eines Tropfens 0,2%iger alkoholischer Methylrotlösung deckt man das Kölbchen mit einem durchlochten Uhrglas zu und läßt durch die Öffnung tropfenweise unter gelegentlichem Umschwenken aus einer Mikrobürette einen mäßigen Überschuß (am besten 10—20%) einer 0,1- oder 0,05 n-Kaliumbromat-Bromidlösung zufließen, indem man nach dem Farbumschlag der Lösung 0,15 bis 0,2 *ccm* (bzw. 0,3—0,4 *ccm* der verdünnteren Lösung) und dann noch 10—20% des insgesamt zugefügten Kaliumbromats zusetzt. Man spült die Bürettenspitze mit etwas Wasser ab, deckt über das durchlochte Uhrglas ein solches ohne Bohrung und schüttelt 20—30 Sek. durch. Anschließend fügt man 1 *ccm* einer frisch bereiteten 2%igen Lösung von Kaliumjodid zu, schwenkt wieder 20—30 Sek. und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 oder 0,05 n-Thiosulfatlösung auf schwach gelbe Tönung. Nach Zusatz von 3 Tropfen 1%iger Stärkelösung titriert man mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zu Ende, wobei sich ein deutlicher Farbumschlag zeigt. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,8172 *mg* Zink. Für den Bromatverbrauch ist je Tropfen zugesetzter Indikatorlösung eine Korrektur von —0,0033 *ccm* 0,1 n-Lösung anzubringen. Die Ergebnisse der durchgeführten Beleganalysen weichen bei Mengen von 2—4 *mg* Zink höchstens um $\pm 0{,}3\%$ vom theoretischen Gehalt ab. Bei kleineren Mengen ergeben sich entsprechend größere Fehler.

[1]) Die vorhandene Menge Zink kann in Vorversuchen, die im vorhergehenden Referat beschrieben sind, annähernd ermittelt werden. — [2]) P. Wenger, Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska, Mikrochemie **20**, 26 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 425 (1937/38).

Die Abscheidung aus alkalischem Medium wird in der Weise durchgeführt, daß 1—5 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Zinklösung (entsprechend 2—3 *mg* Zink) in ein 50 *ccm* fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht und nach Zusatz von 1 *ccm* 30%iger Weinsäurelösung und 1 Tropfen der beschriebenen Methylrotlösung, Neutralisation mit 8%iger Natronlauge und Zugabe von 1,3—1,4 *ccm* dieser Lauge im Überschuß mit doppelt destilliertem Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt werden. Die Fällung erfolgt in der Kälte mit der wie oben bereiteten Oxychinolinlösung, wobei je Milligramm Zink 0,62—0,75 *ccm* angewendet werden. Man läßt den langsam sich abscheidenden Niederschlag unter zeitweiligem Umschwenken 15 Min. in der Kälte stehen, erhitzt 2 Min. auf einem Kupferblock von 200° (Umschwenken nach der ersten Minute!) und läßt neuerlich 45 Min. bei bedecktem Kölbchen absitzen. Der sehr feinkörnige Niederschlag wird mittels eines Jenaer Glasfilterstäbchens G 4 unter leichtem Ansaugen abfiltriert und wie nach der Abscheidung aus essigsaurer Lösung gewaschen und weiter verarbeitet. Die so erhaltenen Werte zeigen als größte Fehler $\pm 0{,}5\%$ bei 2—3 *mg* Zink. Da diese Methode aber schwieriger zu handhaben ist als die Abscheidung aus essigsaurem Medium, wird man sie nur zur Trennung von anderen Elementen, die in essigsaurer Lösung stören, heranziehen. Die bei der Titration verbrauchten Mengen an Bromat- und Thiosulfatlösung sind sehr gering, die Lösungen müssen daher genauestens gemessen und sehr exakt eingestellt werden, wofür die Verfasser ausführliche Anleitungen geben.

Die nächste (dritte) Abhandlung von Ch. Cimerman und P. Wenger[1]) hat Mikrotrennungen zum Gegenstand. Die beiden Autoren geben die bei der Abscheidung des Zinks mit o-Oxychinolin in Gegenwart anderer Elemente gegebenenfalls notwendigen Abänderungen der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Methoden an. So gelingt die Abtrennung von Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Lithium-Ionen in essigsaurer Lösung, wenn man das Fällungsvolumen entsprechend der vorhandenen Salzmenge bis zu 20 *ccm* vergrößert. Sind mehr als 400 *mg* Salze anwesend, so verwendet man in einem Volumen von 20 *ccm* für die neutrale Lösung 1 *ccm* 10%iger Essigsäure und 0,7 *g* Natriumacetat an Stelle von 2 Tropfen der Essigsäure und einigen Tropfen 40%iger Acetatlösung[2]). Außerdem läßt man den Oxychinolatniederschlag 15 Min. absitzen (Kühlung mit Wasser während der letzten 5 Min.). Neben Magnesium fällt man das Zink aus essigsaurer Lösung bei einem Volumen von 20 *ccm* mit den gleichen Änderungen bezüglich der Essigsäure- und Natriumacetatmenge, wie eben für die Abscheidung neben viel Alkalien beschrieben wurde. Auch in diesem Falle läßt man den Niederschlag 15 Min. absitzen. Weiterhin ist die Trennung von Calcium, Strontium und Barium in essigsaurer Lösung möglich, wenn man in 20 *ccm* Volumen arbeitet und dem Niederschlag 15 Min. Zeit zum Absetzen läßt. Die Ausfällung des Zinks neben mäßigen Mengen Aluminium (15—20 *mg*) kann nach der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Abscheidungsmethode aus alkalischem Medium[2]) ohne Änderung durchgeführt werden. Größere Alu-

[1]) Mikrochemie **24**, 162 (1938). — [2]) Siehe voriges Referat.

miniummengen verursachen zu hohe Zinkwerte. Die Fällung neben ChromIII ist in essigsaurer Lösung unter Einhaltung folgender Bedingungen möglich, sofern nicht mehr als 10—12 *mg* Chrom anwesend sind: Die neutrale oder schwach saure, 1—2 *mg* Zink enthaltende Lösung wird in einem 50 *ccm* fassenden Erlenmeyerkölbchen tropfenweise mit 4%iger Natronlauge bis zum Auftreten einer Opalescenz versetzt, die man mit 2—3 Tropfen 10%iger Essigsäure wieder entfernt. Nach Zugabe von 6 Tropfen 40%iger Natriumacetatlösung und Auffüllen auf 5 *ccm* wird auf einem Kupferblock zum beginnenden Sieden erhitzt. Der nach Zusatz von Natriumacetat gebildete Niederschlag geht in der Hitze teilweise wieder in Lösung und färbt die Flüssigkeit violett. Man setzt nun tropfenweise aus einer Mikropipette einen sehr starken Überschuß der Oxychinolinlösung[1]) zu (1,5 *ccm* je Milligramm Zink), schwenkt um, läßt 10 Min. absitzen (Kühlung mit Wasser während der letzten 5 Min.), filtriert mittels eines Glas-Mikrofilterstäbchens [G 3[2])] und verfährt weiter wie bei der Zinkbestimmung in reinen Lösungen[1]). Durch besondere Versuche wurde bestätigt, daß unter diesen Bedingungen keine Fällung von Chrom durch o-Oxychinolin zu befürchten ist. Die Zinkabscheidung neben Blei kann sowohl aus essigsaurer Lösung, bei einem Volumen von 20 *ccm*, Verwendung eines feineren Filters [G 4[2])] und 60 Min. langem Absitzen, als auch aus alkalischer Lösung ohne Änderung der hierfür angegebenen Vorschrift[1]) erfolgen. Im ersten Fall dürfen aber höchstens 30 *mg* Blei anwesend sein, während bei der zweiten Methode bis 125 *mg* nicht stören. Die in zahlreichen Trennungen erhaltenen Zinkwerte zeigen im allgemeinen die gleichen Abweichungen vom theoretischen Gehalt wie bei der Analyse reiner Zinklösungen.

Außerdem wurden von den Verfassern im Hinblick auf weitere Trennungen in einer Versuchsreihe die Beziehungen zwischen Fällungsdauer, Reagensüberschuß, Puffermenge, Zinkgehalt, Volumen und Acidität untersucht, wobei folgende Feststellungen gemacht wurden: Bei steigendem Säuregehalt ist zur quantitativen Abscheidung längere Zeit erforderlich (zeitweiliges Umschwenken ist für eine raschere Abscheidung und vollständige Fällung notwendig). In einem Volumen von 10 *ccm* wurden als Grenze der zulässigen Säurekonzentration bei 60 Min. Fällungsdauer und Zusatz von 3 *g* Natriumacetat 11% festgestellt, während Versuche mit 12—15% Essigsäure trotz Änderung der anderen Faktoren auf jeden Fall zu niedrige Resultate ergaben. Noch in 7%iger Säure ist die Fällung sowohl mit 250% Überschuß an o-Oxychinolin und 3 *g* bzw. 1,5 *g* Natriumacetat, als auch mit 75% Überschuß und 3 *g* Acetat vollständig, wogegen über 7% Säure etwa 250% Reagensüberschuß und 3 *g* Natriumacetat erfordern. Die Bestimmung von weniger als 2 *mg* Zink gelingt in stärker saurer Lösung (7%) wohl bei Verwendung von 250% Reagensüberschuß und 3 *g* Natriumacetat bzw. 600% Reagensüberschuß und 1,5 *g* Natriumacetat, ist aber nicht empfehlenswert. Am sichersten können Mengen von 2—3 *mg* Zink bestimmt werden. Bei Erhöhung des Volumens auf 20 *ccm*

[1]) Siehe voriges Referat. — [2]) P. Wenger, Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska, Mikrochemie **20**, 26 (1936).

wird die Abscheidung ebenfalls verzögert und ist bei 2—6% Säure erst nach 30 Min. beendet. Bis 3,5% Gehalt an Säure genügen 75% Überschuß an Reagens, bei 4% aber müssen schon etwa 250% angewendet werden, wenn jeweils 3 *g* Natriumacetat zugesetzt worden sind. In einem Volumen von 20 *ccm* ist 6% die oberste zulässige Säuremenge.

Eine Reihe weiterer Trennungen wird schließlich in der 4. Mitteilung von Ch. Cimerman und P. Wenger[1]) beschrieben, worin wieder die fallweise nötigen Abänderungen der in der zweiten Mitteilung[2]) gegebenen Arbeitsmethoden festgelegt sind. Zur Abtrennung von Mangan in essigsaurem Medium wurden vorerst unter verschiedenen Bedingungen [auf Grund der am Schluß der vorhergehenden Arbeit angeführten Untersuchungen[3])] Versuche zur Feststellung der jeweils mitgefällten Manganmenge durchgeführt, aus denen sich ergab, daß eine Trennung nur durch doppelte Fällung möglich ist. Man verfährt daher in der Weise, daß man nach einer ersten Fällung des Zinks den Niederschlag wie üblich wäscht[2]) und schließlich in 3 *ccm* 2 n-Salzsäure und 2 *ccm* doppelt destilliertem Wasser löst [das Filterstäbchen wird wie beschrieben behandelt[2])]. Darauf bringt man in das Erlenmeyerkölbchen tropfenweise (Umschwenken nach jedem Zusatz) 0,5 *ccm* 40%ige und weiterhin so viel 4%ige Natronlauge, daß sich eine Trübung (bzw. ein Niederschlag) zeigt, die in 0,1 *ccm* Eisessig wieder gelöst wird. Nach Zugabe der für die gewünschten Bedingungen nötigen Menge an Eisessig und 3 *g* Natriumacetat in Lösung wird auf das Fällungsvolumen gebracht und das Zink neuerlich ausgefällt. Wenn nicht mehr als 5 *mg* Mangan anwesend sind, können durch zweimalige Fällung 2 *mg* Zink in einem Volumen von 20 *ccm* mit 250% Überschuß an o-Oxychinolinlösung, 3 *g* Natriumacetat und 1,1 *ccm* Eisessig (entsprechend 5,5% Säure) quantitativ abgetrennt werden (Fällungsdauer je 30 Min.). 3 *mg* Zink erfordern unter sonst gleichen Bedingungen 165% Reagensüberschuß. Die Fällung neben maximal 15 *mg* EisenIII wird aus alkalischer Lösung unter Verwendung von 2 Tropfen 0,1%iger Bromthymolblaulösung in 20%igem Alkohol als Indikator [an Stelle von Methylrot[2])] zur Erzielung eines deutlicheren Farbumschlages durchgeführt. Überdies wird nach der Ausfällung statt auf 200° nur auf 120 bis 130° erhitzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind befriedigend.

Bei der Abtrennung von Wismut wird ebenfalls nach der Abscheidungsvorschrift aus alkalischer Lösung vorgegangen, wobei man aber vor dem 5maligen Waschen mit warmem Wasser einmal mit 2 *ccm* einer Waschflüssigkeit wäscht, die aus 1 *ccm* 30%iger Weinsäurelösung, 3,4 *ccm* 8%iger Natronlauge, 0,5 *ccm* Oxychinolinlösung[2]) und 5,1 *ccm* Wasser bereitet wird. Da 100 *mg* Wismut bereits in einem Volumen von 10 *ccm* schwer löslich sind, darf nicht mehr davon zugegen sein. Bis zu dieser Menge ergibt die Trennung einwandfreie Resultate. Die von R. Berg[4]) vorgeschlagene Zinkbestimmung neben QuecksilberII wurde nach ein-

[1]) Mikrochemie **27**, 76 (1939). — [2]) Siehe Referat der 2. Mitteilung! — [3]) Siehe Referat der 3. Mitteilung! — [4]) Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. Die chemische Analyse XXXIV. 2. Aufl., S. 43 (1938).

gehender Prüfung von den Verfassern für mikroanalytisch durchführbar befunden, erfordert aber besondere Sorgfalt. Die Menge des anwesenden Quecksilbers muß nämlich genau bekannt sein, damit für je 1 *mg* (in Form von QuecksilberII-chlorid) genau 1 *mg* Kaliumcyanid zugesetzt werden kann. Weniger Cyanid bindet nicht alles Quecksilber, während ein Überschuß eine quantitative Fällung des Zinks unmöglich macht. Auch in diesem Falle wird die Fällung aus alkalischer Lösung mit nachfolgendem Erhitzen auf 120—130° durchgeführt. Die angeführten Beleganalysen zeigen selbst bei Gegenwart von 40 *mg* Quecksilber noch sehr gute Übereinstimmung. Nach der Abscheidungsvorschrift aus alkalischem Medium kann auch von ArsenIII und ArsenV, sowie von AntimonIII und AntimonV mit ausreichender Genauigkeit getrennt werden, wenn nicht mehr als 8 *mg* Arsen bzw. 20 *mg* Antimon zugegen sind. Man erhitzt auch bei diesen Trennungen nach der Fällung nur auf 120—130°. Neben Antimonpentachlorid wurde als Indikator Bromthymolblau verwendet und der durch Spuren freien Chlors jeweils zerstörte Indikator von Zeit zu Zeit ersetzt (Gesamtmenge 4 Tropfen). Die Bestimmung des Zinks neben Nickel und Kobalt in alkalischem Medium ist nicht durchführbar, so daß Zink mittels o-Oxychinolins ebenso wie von Kupfer und Cadmium [was schon von R. Berg[1]) betont wurde] auch von NickelII und KobaltII nicht getrennt werden kann.

Die mikrogravimetrische Trennung von Zink und Uran ist Gegenstand einer Arbeit von Edith Kroupa[2]), wobei die Abtrennung des Zinks nach dem Vorbild der von C. Mayr[3]) makroanalytisch ausgearbeiteten Sulfidfällung durch einmalige Abscheidung erreicht wurde. Als Bestimmungsform für das Zink wurde das Zinkammoniumphosphat gewählt, da die Fällung als Oxychinolat nach Trocknen des Niederschlages bei 158°[4]) fast ausschließlich zu hohe Werte ergab[5]), wogegen das Uran mit gutem Erfolg als Oxychinolinniederschlag bestimmt werden konnte. Zur Ausführung der Trennung wird die Zink und Uran enthaltende Nitrat- oder Chloridlösung in einem Porzellantiegel von etwa 20 *ccm* Fassungsraum eingedampft und der Rückstand mit 1 Tropfen Salzsäure (1:1) sowie 1 *ccm* Wasser aufgenommen, worauf man aus einer Mikropipette 2 n-Natriumcarbonatlösung zutropft, bis die entstehende Fällung beim Umschwenken nicht mehr in Lösung geht. Nun löst man den Niederschlag in 0,5 *ccm* 2 n-Monochloressigsäure, fügt 0,5 *ccm* n-Natriumacetatlösung zu und verdünnt mit heißem Wasser von etwa 90° auf rund 8 *ccm*. Mit Hilfe eines Gaseinleitungstrichters[6]) wird 10 Min. lang ein mäßig rascher Schwefelwasserstoffstrom (1 Blase je Sekunde eingeleitet und der Zinksulfidniederschlag nach 15 Min. langem Absitzen mittels eines Porzellanfilterstäbchens filtriert. [Der Gaseinleitungstrichter ist mit Waschflüssigkeit[7]) gut gespült und beiseite gestellt worden.] Das

[1]) a. a. O., S. 41. — [2]) Mikrochemie **27**, 1 (1939). — [3]) Diese Ztschrft. **92**, 166 (1933). — [4]) Trocknungstemperatur nach den Angaben von Ch. Cimerman und P. Wenger, Mikrochemie **24**, 150 (1938). — [5]) Bei der Fällung aus reinen Zinksalzlösungen wurden bessere Werte erzielt. — [6]) F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281, 288 (1933), Abb. 1. — [7]) 30 *ccm* Wasser + 2 *ccm* 2 n-Monochloressigsäure + 2 *ccm* n-Natriumacetatlösung werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Sulfid wird viermal mit je 1,5—2 *ccm* Waschflüssigkeit unter Aufwirbeln des Niederschlages nachgewaschen und das Filtrat samt dem Waschwasser in einem Jenaer Bechergläschen von 25 *ccm* Inhalt auf dem siedenden Wasserbad vorerst bedeckt erhitzt. Sobald kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, wird auf etwa 1 *ccm* eingeengt (eine hier auftretende Schwefelabscheidung stört nicht), nach Zusatz von 0,5 *ccm* konz. Salzsäure und 0,5 *ccm* gesättigtem Bromwasser zur Trockne verdampft, worauf das Eindampfen nach Zugabe der gleichen Mengen an Salzsäure und Bromwasser wiederholt wird. Man trocknet den Rückstand etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad, nimmt ihn dann mit 2 Tropfen Salzsäure (1:1) und wenig Wasser auf und saugt die Lösung unter mehrmaligem Nachspülen mit wenig heißem Wasser zur Bestimmung des Urans in einen zur Gewichtskonstanz gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher. Die schließlich 2,5—3 *ccm* betragende Flüssigkeit wird mit Ammoniak (1:1) versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, der mit 1 Tropfen Salzsäure (1:1) wieder in Lösung gebracht wird. Nun gibt man 0,5 *ccm* einer annähernd neutralisierten 50%igen Ammoniumacetatlösung zu, erwärmt durch Einhängen in den Dampfraum eines Wasserbades und versetzt unter vorsichtigem Schwenken tropfenweise mit etwa dem Doppelten der zur Fällung des vorhandenen Urans theoretisch nötigen Menge an 4%iger Oxinlösung (8%ig essigsauer). Die freie Säure wird mit 12%igem Ammoniak abgestumpft (auf je 0,5 *ccm* Oxinlösung 0,05 *ccm* Ammoniak) und der Filterbecher zum Absetzen des roten krystallinen Niederschlages für 10 Min. auf kaum siedendem Wasserbad heiß erhalten. Man läßt 15 Min. abkühlen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und trocknet den Niederschlag bei 136—138°. Zur Bestimmung des Zinks löst man den Sulfidniederschlag nach Aufsetzen eines durchlochten Uhrglases (durch die Bohrung reicht der Stiel des Filters) in 2 *ccm* Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbad, spült nach Aufhören der Gasentwicklung das Uhrglas ab, entfernt es und spritzt auch den Gaseinleitungstrichter mit heißer Salzsäure (1:1) und heißem Wasser in den Tiegel ab. Man dampft vollständig ein, nimmt mit 2 Tropfen Salzsäure (1:1) und 1,5 *ccm* heißem Wasser auf, saugt die Lösung durch das Filterstäbchen in einen konstant gewogenen Mikrofilterbecher und spült mehrmals mit wenig heißem Wasser unter einmaligem Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure (1:1) nach. Die etwa 5 *ccm* betragende Lösung im Filterbecher wird durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak (1:1) neutralisiert, die auftretende Trübung mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht und nach Zugabe von 0,1 *g* Ammoniumchlorid (gelöst in 0,5 *ccm* Wasser) auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz der in bezug auf das vorhandene Zink 20fachen Menge an Diammoniumphosphat beläßt man auf dem heißen Wasserbad, bis der Niederschlag krystallin geworden ist, und erwärmt dann noch eine Viertelstunde weiter. Man läßt einige Minuten abkühlen, filtriert, wäscht viermal mit je 1 *ccm* heißer 1%iger Ammoniumphosphatlösung und viermal mit je 1 *ccm* kaltem Wasser und wägt, nachdem der Niederschlag bei 103° zur Gewichtskonstanz getrocknet worden ist. Trennungen, die mit Mengen von rund 0,5—12,2 *mg*

Uran und 1,2—5,9 *mg* Zink durchgeführt wurden, zeigten in den meisten Fällen Abweichungen von wenigen zehntel Prozenten und nur selten errreichte der Fehler 1%.

Die Mikrobestimmung von Zink in Gegenwart von Kupfer oder Silber und Quecksilber mittels Chinaldinsäure wird in der 4. Mitteilung einer Folge von Veröffentlichungen über die Chinaldinsäure als Mikroreagens[1]) von P. R. Rây und T. Ch. Sarkar[2]) beschrieben. Da trotz der Löslichkeit von Zinkchinaldinat in verdünnter Mineralsäure und der Unlöslichkeit der entsprechenden Kupferverbindung durch den Umstand, daß die Zinkverbindung mitgerissen wird, eine Trennung unter gewöhnlichen Bedingungen unmöglich ist, wird das Kupfer nach Reduktion zum KupferI-Ion durch Thioharnstoff in einen säurebeständigen Komplex übergeführt und die Abtrennung des Zinks auf diese Weise ermöglicht. Mit dem gleichen Kunstgriff gelingt auch die Zinkbestimmung neben Silber und Quecksilber. Im Anschluß an die von P. R. Rây und N. K. Dutt[3]) ausgeführten Makrotrennungen wurde für die Mikrobestimmung folgende Arbeitsweise festgelegt: In einem Mikrobecher wird die etwa 0,15—1 *mg* Zink[4]) sowie 0,2—0,4 *ccm* 1%ige Kupfersulfatlösung enthaltende Mischung je nach der vorhandenen Kupfermenge mit 0,3—0,5 *ccm* frisch bereiteter 20%iger Natriumhydrogensulfitlösung und 1—2 Tropfen (0,05 *ccm*) Eisessig versetzt. Man tropft nun unter Rühren 1—1,5 *ccm* 10%iger Thioharnstofflösung (die Menge wird ebenfalls dem anwesenden Kupfer angepaßt) zu, wobei sich vorübergehend ein weißer Niederschlag bildet, der sich beim folgenden Erwärmen rasch wieder löst. Das Becherglâschen wird nun auf dem Wasserbad erhitzt und das Zink aus der heißen Lösung durch tropfenweisen Zusatz eines Überschusses an Natriumchinaldinatlösung, die, bezogen auf Chinaldinsäure, 1%ig ist (je nach der zu fällenden Menge Zink 0,2—1 *ccm*), unter Rühren ausgefällt. Man läßt den Niederschlag auf dem Wasserbad absetzen, filtriert dann mit Hilfe eines Emichschen Asbestfilterstäbchens und wäscht 5—6mal mit je 0,5—1 *ccm* heißem Wasser. Nach 10 Min. langem Trocknen in der Trockenapparatur nach A. A. Benedetti-Pichler[5]) bei 125° (unter Durchsaugen eines Luftstromes) wird der Niederschlag als $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2.H_2O$ mit einem Zinkgehalt von 15,29% gewogen. Zur Bestimmung von Zink neben Quecksilber und Silber wird mit Ausnahme des Natriumhydrogensulfitzusatzes in der gleichen Weise verfahren. 0,0819—1,2430 *mg* Zink konnten derart neben 2—4 *mg* Kupfer oder 2,5 *mg* Quecksilber bzw. Silber nach den mitgeteilten Beleganalysen auf mindestens 3 γ genau bestimmt werden. Ein Versuch, das Zink in Gegenwart von Kupfer und Quecksilber oder Silber bzw. aller 3 Ionen nach dem Vorbild der dafür ausgearbeiteten

---

[1]) P. R. Rây und M. K. Bose, Mikrochemie **17**, 11 (1935); **18**, 89 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 42 (1936); **107**, 284 (1936). — P. R. Rây und J. Gupta, Mikrochemie **17**, 14 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 43 (1936). — [2]) Mikrochemie **27**, 64 (1939). — [3]) Diese Ztschrft. **115**, 265 (1938/39). — [4]) 1—7 *mg* Kalium-Zinksulfat in wenigen Tropfen Wasser gelöst. — [5]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 6 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 246 (1930).

Makrovorschrift[1]) zu bestimmen (Überführung des Silbers und Quecksilbers durch Zusatz von Kaliumjodid in die durch Hydrogensulfit nicht reduzierbaren und in Thioharnstoff löslichen Verbindungen Silberjodid und Kalium-Mercurijodid und nachfolgende Reduktion durch Hydrogensulfit) lieferte infolge der im Verlauf der Analyse sich ergebenden, für den Mikromaßstab verhältnismäßig großen Salzzusätze unzuverlässige Resultate. Edith Kroupa.

Eine mikrochemische Methode der quantitativen Bestimmung von Kupfer und Zink in Aluminium- und Magnesiumlegierungen wird von Je. I. Nikitina[2]) beschrieben. Die Abscheidung des Kupfers wird elektrolytisch aus gemischt salpeter-schwefelsaurer Lösung mit 2—3 Volt Spannung erreicht. Die Bestimmung des Zinks erfolgt gewichtsanalytisch mit Hilfe einer Kupfer-Quecksilber-Zinkverbindung $[CuHg_2Zn(CNS)_8]$[3]), die bei 110° getrocknet wird. Edith Kroupa.

In Beiträgen zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Bleis beschreibt N. D. Costeanu[4]) Versuche, die mit der gleichen Methodik durchgeführt werden, wie sie der Verfasser auch anläßlich der Analyse von Quecksilberlösungen[5]) angewendet hat. Als Reagens zum Tüpfeln der mit Bleinitrat getränkten Filtrierpapierstreifen bewährte sich ebenfalls Jodwasserstoffsäure, die wie beschrieben[5]) dargestellt und im Dunkeln, luftdicht verschlossen, aufbewahrt wird. Zur Herstellung einer Vergleichsskala bereitet man Lösungen, die z. B. 1, 0,5, 0,1, 0,05 und 0,01 *mg* Blei im Kubikzentimeter enthalten, tränkt damit Filtrierpapierstreifen und trocknet sie an der Luft oder im Trockenschrank. Bringt man nun mit Hilfe eines Tropfröhrchens auf die Streifen je 1 Tropfen der Reagenslösung, so entstehen runde gelbe Flecken von einer dem Gehalt der angewendeten Lösung proportionalen Intensität. Auf die früher beschriebene Weise[5]) kann ermittelt werden, daß 0,00015 *mg* Blei eine noch deutlich sichtbare Reaktion geben. Im Arbeitsgang entfernt man die anderen Elemente, führt das Blei in Nitrat über, löst in ganz wenig Wasser und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen. Man tränkt mit dieser Lösung ein Stück Filtrierpapier gleichmäßig und sorgfältig, trocknet wie üblich und erzeugt darauf mit einem Reagenstropfen einen Farbfleck. Mit Hilfe einer frisch bereiteten Farbskala kann die Konzentration der unbekannten Lösung und somit die vorhandene Menge Blei festgestellt werden. Edith Kroupa.

Die nephelometrische Bestimmung des Kupfers mit Salicylaldoxim wird als 2. Mitteilung in einer Reihe von Veröffentlichungen über eine quantitative Mikrobestimmungsmethode von Aerosolen von D. N.

---

[1]) P. R. Rây und N. K. Dutt, diese Ztschrft. **115**, 265 (1938/39). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 162 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1014 (1939). — [3]) Die Formel wurde dem Zentralblattreferat einer früheren Arbeit entnommen [Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1058 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1785 (1937)], während in dem Referat der besprochenen Arbeit als Formel $CuHgZn(CNS)_8$ angegeben ist. — [4]) Mikrochim. Acta **3**, 236 (1938). — [5]) Mikrochim. Acta **3**, 136 (1938).

Finkelstein[1]) beschrieben. Die zu prüfende Luft wird durch ein Wattefilter geleitet, worauf man die abgeschiedenen festen Teilchen mit geeigneten Lösungsmitteln behandelt. Etwa vorhandenes EisenIII, das die Reaktion stört, wird mit Ammoniak aus ammoniumchloridhaltiger Lösung gefällt und das Filtrat mit Essigsäure versetzt. Man gibt nun eine 1%ige Lösung von Salicylaldoxim zu und mißt die entstehende Trübung 1½ Stdn. nachher mit Hilfe einer Photozelle. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird mit 5mal 10^{-6} Mol im Liter angegeben.

Edith Kroupa.

Über eine neue mikrochemische Schnellbestimmungsmethode für Antimon wird von G. Spacu und A. Pop[2]) berichtet. Die Fällung erfolgt aus der Lösung des Tetrathioantimonats mit „Chromienchlorid" [$(Cr\,en_3)Cl_3 \cdot 3½\,H_2O$, wobei „en" Äthylendiamin bedeutet], das man nach P. Pfeiffer[3]) wie folgt herstellt: 8 *g* feingepulverter, bei 100° getrockneter Chromalaun werden mit 6 *g* Äthylendiaminmonohydrat in einem Kölbchen mit Luftkühler einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der dabei entstehende gelbrote Körper wird mit wenig Wasser zu einem Brei verrieben, wodurch das gebildete Luteosalz in Lösung geht und die rote Verbindung $[Cr_4(OH)_6\,en_6]\,(SO_4)_3$ zurückbleibt. Durch Versetzen der filtrierten Lösung mit Ammoniumchlorid scheidet sich das Reagens $(Cr\,en_3)\,Cl_3 \cdot 3½\,H_2O$ aus, das durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wird. Zur Bestimmung wird das Antimon zunächst als Sulfid ausgefällt, durch ein quantitatives Filter abgetrennt und gewaschen. Die durch Übergießen mit heißer verdünnter Natriumsulfidlösung (ein Überschuß an Natriumsulfid soll vermieden werden) erhaltene Lösung wird nach Zusatz von einem Tropfen gelber Natriumpolysulfidlösung 5 Min. gekocht. Hierauf kühlt man auf 70—80° ab und setzt zu der Flüssigkeit, deren Volumen 20—25 *ccm* nicht übersteigen soll, einige Krystalle „Chromienchlorid". Während des Abkühlens auf Zimmertemperatur scheiden sich seidenglänzende, goldgelbe Krystalle ab, die nach 1½—2 Stdn. in einem gewogenen Mikrofiltertiegel[4]) gesammelt und mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser gut gewaschen werden. Man entfernt das Wasser durch 6—7maliges Waschen mit je 2 *ccm* 96%igem Alkohol und anschließend den Alkohol durch 4—5maliges Nachspülen mit je 2 *ccm* Äther und trocknet 20—25 Min. im Vakuumexsiccator. Der Niederschlag, der der Formel $(SbS_4)\,(Cr\,en_3) \cdot 2H_2O$ entspricht, enthält 23,494% Antimon. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von Mengen bis zu 0,5 *mg* Antimon in 3- und 5wertiger Form aus wäßrigen Lösungen, ist in längstens 3 Stdn. durchführbar und ergibt sehr genaue Werte (bei 16 Testanalysen mit 1,014—2,028 *mg* Antimon erreichte der Fehler nur in drei Fällen 5—7 γ, während alle anderen Bestimmungen kleinere Abweichungen zeigten). Edith Kroupa.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 2123 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 899 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **3**, 27 (1938). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 4255, 4277 (1904). — [4]) Der Tiegel wird vor dem Wägen mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Eine Halbmikromethode zur Schnellbestimmung von Arsenverbindungen durch Colorimetrie, die auf der intensiven Gelbfärbung des Arsentrisulfids in kolloidaler Lösung beruht, wird von F. Gaudy und M. P. Antola[1]) angegeben. Man bringt in einen Kjeldahlkolben von 20 bis 25 *ccm* Inhalt zu der 0,1—1 *mg* Arsen enthaltenden Probelösung 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) und 1 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und erhitzt auf dem Drahtnetz unter Zusatz der zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz erforderlichen Menge an Salpetersäure (eine Dunkelfärbung der Masse muß verhindert werden). Die Zerstörung dauert etwa 30 Min. Der farblose Rückstand wird bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln und nach Zusatz von 0,1 *g* Hydrazinsulfat neuerlich bis zum Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Man versetzt allmählich mit 5 *ccm* ausgekochtem destillierten Wasser, gibt nach dem Abkühlen 3 *ccm* Salzsäure (D 1,19), 2 *ccm* 1%iger wäßriger Gelatinelösung und 1 *ccm* gesättigter Schwefelwasserstofflösung zu und vergleicht die entstehende Gelbfärbung mit Standardversuchen. Da die Gegenwart von Wismut, Zinn, Quecksilber, Kupfer und Eisen stört, wird das Arsen entweder durch Fällung mit Bleiacetat, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zusammen mit Bleisulfid und Schwefel und nachfolgende Trennung oder durch Verflüchtigung als Arsenwasserstoff und Aufnehmen in Kaliumpermanganatlösung isoliert. Edith Kroupa.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Egenolf.

Die Bestimmung von Methylpropan[2]) führen A. Newton und E. J. Buckler[3]) folgendermaßen aus.

Reagenzien. 1. QuecksilberII-nitrat-Reagens; 100 *g* reines QuecksilberII-oxyd verrührt man mit etwa 100 *ccm* destilliertem Wasser und löst dann in möglichst wenig (etwa 90 *ccm*) 70%iger Salpetersäure. Darauf fügt man eine Lösung von etwa 10 *g* reinem Natriumhydroxyd in 15 *ccm* Wasser tropfenweise zu der salpetersauren Lösung, bis eine schwache, aber beständige weiße Trübung von basischem QuecksilberII-nitrat entsteht. Ein wesentlicher Überschuß an Natriumhydroxydlösung ist sorgfältig zu vermeiden. Die Lösung wird mit Wasser auf 2 Liter verdünnt, filtriert und in dunkler Flasche mit Glasstopfen aufbewahrt. 2. 0,07 n-Kaliumrhodanidlösung; man löst 15 *g* reines Kaliumrhodanid in Wasser und verdünnt auf 2 Liter. Die Lösung wird gegen eine Lösung von 0,2—0,3 *g* reinem Quecksilber in 5 *ccm* 70%iger Salpetersäure eingestellt.

---

[1]) An. Asoc. quím. argent. **25**, 76 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2593 (1938). — [2]) Vgl. G. Denigès, Compt. rend. **126**, 1043 (1898). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 251 (1940).

Ausführung der Bestimmung. Die Verfasser empfehlen die in Abb. 35 dargestellte Apparatur, die aus der mit Kühler versehenen Gasbürette B, dem Kompensator L und dem Absorptionsrohr S besteht.

Die Gasprobe (35—150 *ccm*, je nach dem Gehalt an Methylpropan) wird in die mit etwa 1 *ccm* Wasser beschickte Bürette gebracht, und nach etwa 30 Sek. liest man Volumen und Druck ab. In das Absorptionsrohr S bringt man etwa 50 *ccm* QuecksilberII-nitrat-Reagens, evakuiert dann das Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe und schließt es an die Apparatur an.

Die Gasprobe wird in das Absorptionsrohr übergesaugt, wobei man darauf achtet, daß kein Quecksilber in das Absorptionsrohr gelangt. Darauf schließt man den Hahn R, entfernt das Absorptionsrohr von der Apparatur und schüttelt 5 Min. und, nachdem man Luft hineingelassen hat, noch weitere 2 Min. Man gibt nunmehr die Flüssigkeit aus dem Absorptionsrohr in ein 250 *ccm*-Becherglas und wäscht das Rohr 2—3mal nach. Das Becherglas erhitzt man vorsichtig auf 100°, kühlt dann fast bis auf Zimmertemperatur ab und filtriert durch einen Glasfiltertiegel. Man wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat mit Ammoniumsulfid keinen Niederschlag mehr gibt, bringt darauf den Tiegel in das Becherglas zurück und löst den Niederschlag durch Erwärmen mit 10 *ccm* 70%iger Salpetersäure. Um das QuecksilberI in QuecksilberII überzuführen, versetzt man die Lösung tropfenweise mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung. Ein Überschuß an Kaliumpermanganat wird durch Zusatz von 10%iger Oxalsäurelösung zerstört. Dann verdünnt man auf 100—150 *ccm*, fügt 2 *ccm* einer gesättigten Lösung von Eisenalaun in 50%iger Salpetersäure zu und titriert mit eingestellter Kaliumrhodanidlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung entspricht 0,01003 *g* Quecksilber oder 0,1601 *ccm* Methylpropan bei 0° C und 760 *mm* Druck. Elisabeth Egenolf.

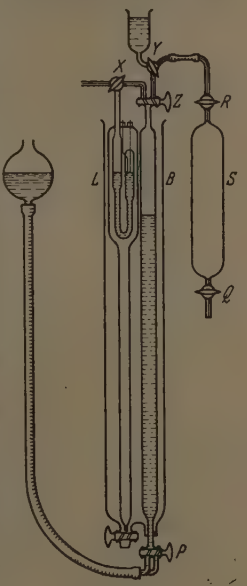


Abb. 35.

Zur Bestimmung von Cellulose in faserigen landwirtschaftlichen Abfallprodukten geben J. D. Reid, G. H. Nelson und S. I. Aronovsky[1]) folgendes Verfahren an. Es wird ein 200 *ccm* fassender Rückflußkolben benutzt, wie er schon früher[2]) für die Cellulosebestimmung nach K. Kürschner und A. Hoffer[3]) verwendet worden ist, und ferner ein Paraffinbad, dessen Temperatur sorgfältig kontrolliert wird, zur Erwärmung der Proben (Abbildung im Original).

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 254 (1940). — [2]) J. D. Reid und D. F. J. Lynch, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 570 (1937); vgl. diese Ztschrft. **119**, 429 (1940). — [3]) Chem. Ztg. **55**, 161, 182 (1931); vgl. diese Ztschrft. **92**, 145 (1933).

Ausführung der Bestimmung. Man wägt etwa 2 *g* der trockenen Probe genau in den Kolben ein und gibt 75 *ccm* Monoäthanolamin zu. Dann taucht man den Kolben in das Paraffinbad, das bei 190° C gehalten wird, so weit ein, daß die Mischung in etwa 10 Min. kocht. Man erhitzt etwa 2 Stdn. gelinde unter Rückfluß, nimmt dann vom Ölbad weg, läßt ½ Stde. abkühlen und verdünnt mit etwa 75 *ccm* Wasser. Etwa 100 *ccm* der überstehenden Flüssigkeit dekantiert man in ein 150 *ccm*-Becherglas und gießt den Rest der Mischung rasch in ein 250 *ccm*-Becherglas. Diese dickflüssige Mischung filtriert man unter Saugen durch einen gewogenen Glasfiltertiegel und filtriert dann das Filtrat nochmals durch den Niederschlag. Der dekantierte Anteil wird ebenfalls durchfiltiert, worauf man den Niederschlag mit kleinen Mengen heißen Wassers (im ganzen etwa 200 *ccm*) auswäscht. Nach jedem Zusatz saugt man den Niederschlag trocken, aber ohne ihn aufzuwirbeln. Die Probe wird dann in das 250 *ccm*-Becherglas übergeführt und mit Wasser auf etwa 95 *ccm* aufgefüllt. Man säuert mit 3 *ccm* 10%iger Schwefelsäure an und gibt dann 2 *ccm* 5%iger Natriumhypochloritlösung zu, so daß das Volumen etwa 100 *ccm* beträgt. Nach genau 5 Min. wird wieder dekantiert und filtriert. Man gibt nun 15 *ccm* 0,25 n-schweflige Säure in das Becherglas und spült dann das kleine Becherglas mit 15 *ccm* Wasser in das große aus. Mit den so erhaltenen 30 *ccm* Flüssigkeit wäscht man den Niederschlag aus und danach mit etwas kaltem Wasser und 15 *ccm* 3%iger Natriumsulfitlösung. Dann führt man den Niederschlag mit höchstens 50 *ccm* Wasser in das 250 *ccm*-Becherglas über und fügt 50 *ccm* 6%iger Natriumsulfitlösung zu, so daß die Konzentration an Natriumsulfit nunmehr 3% und das Flüssigkeitsvolumen wieder 100 *ccm* beträgt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und 20 Min. in ein siedendes Wasserbad gesetzt. Der Niederschlag wird nun wie vorher filtriert und nacheinander mit 150 *ccm* kochendem Wasser, etwas kaltem Wasser, etwa 25 *ccm* kalter 10%iger Essigsäure, kaltem Wasser, 150 *ccm* kochendem Wasser, etwa 75 *ccm* kaltem Wasser, die 1—2 Tropfen konz. Ammoniak enthalten, und schließlich mit 150—200 *ccm* kochendem Wasser ausgewaschen. Der gebleichte Niederschlag („Rohcellulose") wird im Tiegel bei 105° C getrocknet und in einem Wägeglas gewogen.

Elisabeth Egenolf.

Die Bestimmung von Indol führt L. H. Chernoff[1]) aus, indem er die Methode von P. Ehrlich[2]) modifiziert. Die Reaktion beruht darauf, daß Indol mit Dimethylaminobenzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure eine rote Färbung gibt.

Reagenzien. A. Man löst 0,2 *g* reinen Dimethylaminobenzaldehyd in 100 *ccm* 85%iger Phosphorsäure. B. 85%ige Phosphorsäure. C. Frisch destillierter und formaldehydfreier Eisessig. D. Alkoholfreies Chloroform.

Ausführung der Bestimmung. 50 *ccm* Chloroform, die 1—10 *mg* Indol enthalten, versetzt man in einem Scheidetrichter mit 5 *ccm* Reagens A. Man schüttelt 2 Min. und gibt dann 25 *ccm* Essigsäure zu. Dann

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 273 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 193 (1901); **45**, 403 (1906).

schüttelt man wieder kurz und läßt einige Minuten stehen, bis die Schichten sich völlig getrennt haben. Wenn man reine Reagenzien verwendet, sind beide Schichten ganz oder fast farblos. Die untere Phosphorsäureschicht zieht man sorgfältig in einen 50 *ccm*-Neßlerzylinder ab. Die Chloroformschicht wäscht man mit 2,5 *ccm* Phosphorsäure, gibt diese ebenfalls in den Zylinder und füllt mit Essigsäure auf. Die charakteristische rote Farbe entsteht beim Zusatz der Essigsäure, und ihre Stärke ist direkt proportional der anwesenden Indolmenge. Mit verschiedenen Indolmengen kann man sich Standard-Vergleichslösungen herstellen, deren Farbstärke erst nach 1—2 Tagen etwas abnimmt. Wenn man die Färbungen mit dem Photometer vergleicht, kann man noch 0,5 *mg* Indol bestimmen.

Man muß stets zuerst den Dimethylaminobenzaldehyd zu der Chloroformlösung des Indols zusetzen und dann mit Phosphorsäure schütteln, denn wenn man in umgekehrter Reihenfolge verfährt, wird das Indol offenbar polymerisiert und reagiert nicht mit dem Benzaldehyd.

Elisabeth Egenolf.

Die Identifizierung von 2-Aminoäthanol (Äthanolamin, Monoäthanolamin) führt B. Keiser[1]) aus, indem er das Äthanolamin mit Phthalsäure reagieren läßt und den Schmelzpunkt (127° C) des entstehenden 2-Hydroxyäthylphthalimids bestimmt.

Ausführung. Man mischt äquimolare Mengen Phthalsäure und 2-Aminoäthanol; man löst also z. B. 0,166 *g* Phthalsäure in heißem Wasser und fügt die Lösung zu einer wäßrigen Lösung von 0,061 *g* 2-Aminoäthanol. Der Gehalt der Probe an 2-Aminoäthanol muß vorher durch Titration mit Salzsäure ermittelt werden. 1 *ccm* n-Salzsäure entspricht 0,061 *g* 2-Aminoäthanol.

Man dampft die Lösung zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand etwa 5 Min. lang bei 210° C. Nach dieser Zeit ist die quantitative Umsetzung zu 2-Hydroxyäthylphthalimid beendet. Man krystallisiert nunmehr aus Wasser um oder, wenn anorganische Verunreinigungen wie KCl oder K_2SO_4 vorliegen, aus einem organischen Lösungsmittel wie Benzol oder absolutem Alkohol. Die entstehenden Krystalle schmelzen bei 127° C.

Die Reaktion kann umgekehrt auch zur Identifizierung von Phthalsäure Verwendung finden. Elisabeth Egenolf.

Die Äquivalentgewichte von Salzen organischer Säuren bestimmen K. H. Dittmer und R. G. Gustavson[2]) auf mikrochemischem Wege, indem sie die von Adair und Keys[3]) zur Bestimmung der Gesamtbasen in biologischen Flüssigkeiten ausgearbeitete elektrodialytische Methode in entsprechender Weise anwenden.

Elisabeth Egenolf.

Die Mikrobestimmung von organisch gebundenem Chlor führen W. M. Mac Nevin und W. H. Baxley[4]) nach der Calciumoxyd-Glühmethode mittels eines Bombenrohres aus.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 284 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 297 (1940). — [3]) A. B. Keys, Journ. of Biol. Chem. **114**, 449 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 299 (1940).

Reagenzien. Calciumoxyd wird aus analysenreinem Calciumcarbonat hergestellt durch 2stündiges Erhitzen bei 900° C; nach dem Abkühlen wird es in einem Exsiccator aufbewahrt. Man benötigt etwa 1,5 *g* für jede Bestimmung. Ferner braucht man Salpetersäure, Silbernitrat und Kaliumnitrat, sämtlich analysenrein. Zur Herstellung der Lösungen wird chlorfreies destilliertes Wasser benutzt.

Ausführung. Das Bombenrohr, das aus Stahl besteht und einen Schraubenverschluß hat (Abbildung im Original), wird mit Wasser und Aceton gereinigt und mit einem Luftstrom getrocknet. Dann füllt man das Rohr zu $^1/_3$ mit Calciumoxyd und bringt soviel von der Probe hinein[1]), daß mindestens 8 *mg* AgCl entstehen. Darauf wird nochmals CaO zugegeben, so daß das Rohr nunmehr zu $^2/_3$ gefüllt ist. Das Rohr wird nun verschlossen, kräftig geschüttelt und dann aufgestoßen, so daß der Inhalt sich an das untere Ende setzt. Die beiden unteren Drittel werden jetzt 20 Min. lang zu starker Rotglut erhitzt. Nach Abkühlen unter der Wasserleitung wird das Rohr geöffnet und unter Nachspülen mit heißem Wasser in ein 250 *ccm*-Becherglas entleert, das 50 *ccm* Wasser enthält. Das Becherglas stellt man zur Kühlung in ein Gefäß mit Wasser und säuert mit (3—5 *ccm*) konz. Salpetersäure an. Man filtriert, um die Kohle zu entfernen, und wäscht gut mit heißem Wasser. Das Volumen soll dabei nicht mehr als 125 *ccm* betragen. Dann gibt man unter Umrühren langsam 1 *ccm* 5%ige Silbernitratlösung zu und erhitzt bis fast zum Sieden. Nachdem man die Lösung abgekühlt hat, filtriert man den Niederschlag in einen gewogenen Mikro- oder Halbmikro-Goochtiegel, wobei man mit 50 *ccm* 0,5%iger Salpetersäure in kleinen Anteilen auswäscht. Der Niederschlag wird bei 225—250° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Elisabeth Egenolf.

Seine Halbmikromethode zur Stickstoffbestimmung[2]) hat A. R. Ronzio[3]) nunmehr weiter ausgearbeitet, so daß sie auch auf solche organische Verbindungen angewendet werden kann, die beim Erhitzen Methan oder Teerprodukte bilden. Elisabeth Egenolf.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

O. Wehrmann. K. Fresenius.

Düngemittel. Von der Commission technique permanente de la Répression des Fraudes[4]) wurden in der Sitzung vom 17. 5. 1934 neue Anweisungen für Untersuchung von Düngemitteln gegeben. Diese Vorschriften sollen den Bericht vom Januar 1897 des „Comité des

[1]) Das Einbringen geschieht in einem langgestielten Wägegläschen, bei flüssigen Proben in einem zugeschmolzenen dünnwandigen Kölbchen, das nachher durch die Hitze zerspringt. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 204 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 303 (1940). — [4]) Ann. falsific. **27**, 392, 408 (1934).

Stations agronomiques et des Laboratoires agricoles", der als überholt zu gelten hat, ersetzen.

Eingangs wird die Probenahme und Vorbereitung der Probe besprochen unter Berücksichtigung etwa auftretender Sonderfälle, die durch Vortrocknung zur Erzielung der notwendigen Feinmahlung und durch Trocknen von Proben mit flüchtigen Komponenten gegeben sind. Insbesondere wird auf die Vorbehandlung beim Trocknen jener Düngemittel hingewiesen, die saure Phosphate in Gegenwart von Nitraten oder Salpeterarten im Gemisch mit Ammoniumsalzen enthalten.

Zum Zwecke der qualitativen Vorprüfung werden folgende Reaktionen vorgeschlagen:

1. Nitrate: Beim Einbringen von etwas Kupferblech in die mit Schwefelsäure angesäuerte Probe treten Stickoxyde auf. Besonders empfindlich soll die Probe von Desbassins de Richemont[1]) sein. (Reagens nach Desbassins de Richemont: 1 Teil krystallisiertes EisenII-sulfat, 1 Teil Wasser und 1 Teil 15%ige Schwefelsäure.)

2. Ammoniaksalze: Freimachen des Ammoniaks durch stärkere Basen.

3. Cyanamidstickstoff: Reaktion der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat. Bildung von Silbercyanid, das in Ammoniak unlöslich und in Salpetersäure löslich ist.

4. Harnstoff: Xanthydrolprobe.

5. Organischer Stickstoff: Trockenes Erhitzen der Substanz im Gemisch mit Kalk. Es treten Ammoniakdämpfe auf. Voraussetzung ist die Entfernung aller anderen Stoffe, die mit dem Kalk unter Bildung von Ammoniak reagieren könnten.

6. Rhodanide: Reaktion mit dreiwertigen Eisensalzen.

7. Ferrocyan-Verbindungen: Berlinerblaureaktion mit dreiwertigen Eisensalzen.

8. Phosphorsäure: Molybdänreaktion. Anschließend Auszug der Substanz mit Salpetersäure, Wasser und Ammoniumcitrat zur Feststellung der Löslichkeitsformen der Phosphate.

9. Kalium: Perchlorsäurereaktion, Reaktion mit Platinchlorid oder Anwendung des Reagenses von A. Carnot[2]), das durch Ammoniumsalze nicht beeinflußt wird.

Die quantitative Bestimmung der verschiedenen Bestandteile wird in folgender Weise vorgenommen:

1. Nitratstickstoff: Reduktion der Nitratlösung mit EisenII-chlorid zu Stickoxyd und gasvolumetrische Bestimmung. Aus dem Verhältnis der aus einer bekannten Nitratlösung gewonnenen Gasmenge zu der aus der Untersuchungslösung freigemachten wird der Stickstoffgehalt des jeweils vorliegenden Musters errechnet.

2. Ammoniakstickstoff: Destillation mit Magnesiumoxyd oder Natriumhydroxyd und Auffangen des Destillates in eingestellter Schwefel-

[1]) Journ. Chim. méd. 1835, S. 505; durch Chem. Zentrbl. 6, 783 (1835). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 9, 1434 (1876).

säure. Zum Titrieren dient Natronlauge. Als Indikator wird Methylrot verwendet. (Beim Vorliegen von Ammoniumsalzen im Gemisch mit Harnstoff, Kalkstickstoff usw. wird zur Gesamtbestimmung das Kjeldahlverfahren empfohlen.)

3. Organischer Stickstoff: Aufschluß nach Kjeldahl mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von metallischem Quecksilber. (Bei organischen Düngemitteln, die Nitratstickstoff neben organischem Stickstoff enthalten, bestimmt man den Salpeterstickstoff gesondert. Bei der Feststellung des organischen Stickstoffs wird in dieser Probe der Nitratstickstoff durch Reduktion mit EisenII-chlorid zu Stickoxyd vorher entfernt.)

Für die quantitative Untersuchung von Phosphaten gelten folgende Richtlinien:

1. Phosphorsäurebestimmung in Kalkphosphaten: Aufschluß mit Salzsäure unter Kieselsäureabscheidung. Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat unter vorherigem Zusatz von Ammoniumcitrat, um das Ausfallen des Kalkes und der Sesquioxyde zu verhindern. Der Aufschluß kann anstatt mit Salzsäure auch mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure vorgenommen werden. In Düngemitteln, die auch organisch gebundene Phosphorsäure enthalten, wie Guano, Poudrette, Knochenmehl, wird der Aufschluß mit Schwefelsäure und Salpetersäure bis zur Farblosigkeit des Reaktionsgemisches getrieben.

2. Bestimmung der Phosphorsäure im Superphosphat:
a) Bestimmung im Wasserauszug.
b) Bestimmung im Ammoniumcitratauszug.

Für den Fall, daß das Produkt keine Magnesiumsalze enthält, muß die im Citratauszug bestimmte Phosphorsäuremenge sowohl die wasserlösliche als auch die eigentlich citratlösliche Form enthalten. Magnesiumsalze lassen Magnesiumammoniumphosphat entstehen und einen Teil der vorhandenen Phosphorsäure sich der Bestimmung entziehen. Soll die citratlösliche Form bestimmt werden, so ist es erforderlich, durch Auswaschen mit Wasser die wasserlösliche Phosphorsäure und die etwa vorhandenen Magnesiumsalze aus der Untersuchungsprobe zu entfernen, ehe eine Extraktion mit Ammoniumcitrat, die die Bildung des schwerlöslichen Magnesiumammoniumphosphates auf Grund der alkalischen Beschaffenheit ermöglicht, vorgenommen wird. Die analytische Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt sowohl für die wasserlösliche als auch für die citratlösliche Form in üblicher Weise durch Fällung mit Magnesiamixtur in Gegenwart von Ammoniumcitrat.

In Präcipitaten wird im allgemeinen nur die citratlösliche Form bestimmt. In basischen Phosphaten kann sowohl die citratlösliche Phosphorsäure als auch die wasserlösliche je nach den Bedürfnissen ermittelt werden. Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure erfolgt im Aufschluß mit Salzsäure oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure.

3. Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasmehl.

a) Gesamtphosphorsäure im Aufschluß mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder mit Salzsäure.

b) Citronensäurelösliche Phosphorsäure. Ausschüttlung mit 2%iger Citronensäure (Substanz: Lösung = 5:500).

Die eigentliche analytische Bestimmung kann nach Behandlung des eingedampften Auszuges mit Salzsäure durch Ausfällung mit Magnesiamixtur in ammoniumcitrathaltiger Lösung oder nach der Lorenz-Molybdänmethode unter Titration des Niederschlages nach F. Scheffer[1]) vorgenommen werden.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums wird in folgender Weise vorgenommen:

Im Chlorkalium oder Sylvinit erfolgt die Bestimmung nach der Überchlorsäuremethode unter vorheriger Beseitigung der SO_4-Ionen durch Bariumchlorid. Der $BaCl_2$-Zusatz wird so bemessen, daß ein geringer Überschuß vorhanden ist. Kaliumsulfate können bei entsprechender Vorsicht hinsichtlich des Bariumchloridzusatzes in gleicher Weise behandelt werden, wenn man es nicht vorzieht, in diesen Fällen den etwaigen Bariumüberschuß durch Ammoniumcarbonat zu entfernen. Die in der Lösung verbleibenden Ammoniumsalze müssen durch Abrauchen der eingedampften Lösung vor dem Überchlorsäurezusatz beseitigt werden. In ähnlicher Art werden sinngemäß Kalium enthaltende Mischdünger behandelt. Anstatt der Überchlorsäuremethode läßt sich das Platinchloridverfahren verwenden. Die Ausfällung erfolgt als Kalium-Platinchlorid in alkoholischer Lösung. Zur gewichtsmäßigen Bestimmung wird das Kalium-Platinchlorid mit Ammoniumformiat zu metallischem Platin reduziert.

R. Meurice und J. Cartiaux[2]) weisen auf eine Fehlermöglichkeit hin, die bei der Bestimmung der verschiedenen Stickstoff-Formen in Mischdüngemitteln nach der offiziellen belgischen Methode gegeben ist. Diese Methodik verlangt die Bestimmung der drei Stickstoff-Formen (Ammoniakstickstoff, Salpeterstickstoff, organisch gebundener Stickstoff) in folgender Weise:

Man bestimmt in getrennten Proben den Ammoniak- und den Salpeterstickstoff getrennt und ermittelt anschließend den Gesamtstickstoff nach Kjeldahl-Jodlbauer[3]) oder man bestimmt den organisch gebundenen Stickstoff und den Ammoniakstickstoff nach vorheriger Zerstörung des Salpeterstickstoffs mit EisenII-chlorid und Salzsäure. Der organische Stickstoff ergibt sich rechnerisch aus der Differenz.

Bei der Prüfung des letzten Vorgehens konnte festgestellt werden, daß die Zerstörung des Salpeterstickstoffs mit zweiwertigen Eisensalzen Verluste an Ammoniakstickstoff entstehen läßt, da das durch Reduktion des Salpeters gebildete Stickoxyd sich an der Luft zu Stickstoffdioxyd oxydiert, das als Oxydationsmittel Ammoniak zu elementarem Stickstoff zu oxydieren vermag. Außerdem reagiert Stickstoffdioxyd mit Salzsäure

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 233 (1935). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **19**, 176 (1937). — [3]) M. Jodlbauer, vgl. diese Ztschrft. **26**, 92 (1887).

unter Bildung von freiem Chlor, das ebenfalls auf Ammoniaksalze in oxydativem Sinne einwirkt.

Die Verfasser haben experimentell an Mischungen aus Salzen der einzelnen Stickstoff-Formen mit bekannten Gehalten gezeigt, daß in einer Kohlensäureatmosphäre, die die Oxydation des bei der Nitratreduktion entstehenden Stickoxydes zu Stickstoffdioxyd verhindert, in den meisten Fällen richtige Werte erhalten werden. Lediglich bei einem Gemisch von Kalkstickstoff mit Natriumnitrat waren die erhaltenen Werte auch unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln zu niedrig. Nach weiteren Versuchen ergab sich, daß ein Zusatz von etwa 10 Tropfen Terpentin vor der Behandlung der Probe mit den reduzierenden Eisensalzen die oxydativen Wirkungen der durch Zwischenreaktion entstehenden Nebenprodukte aufzuheben vermag. Bei Anwendung dieses Zusatzes ergaben sich für die verschiedensten Mischungen einwandfreie Werte.

M. Popp[1]) beschreibt die Bestimmung des Kaliums in sulfathaltigen Mischdüngern mit Hilfe der Kobaltmethode, die vom Beirat der Fachgruppe Düngemitteluntersuchung des Verbandes Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten als zuverlässig befunden ist. Es ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift: 10 *g* Mischdünger werden im 500 *ccm*-Meßkolben mit 300 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure 15 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wird aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat kommen 50 *ccm* = 1 *g* Substanz bzw. bei einem Kaligehalt über 10% 25 *ccm* = 0,5 *g* Substanz zur Bestimmung. Die entsprechenden Mengen werden in einem Becherglas mit Kobalt-Reagens (25 *ccm*) versetzt und 30 Min. ausgerührt. Die Filtration erfolgt durch den Jenaer Glasfiltertiegel mit Ansatzrohr 3 G4p in der Weise, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch den Tiegel abgegossen wird. Der noch im Becherglas befindliche Niederschlag wird durch fünfmaliges Dekantieren mit 10%iger Essigsäure gewaschen. Nachdem auch der Tiegel noch zweimal mit Essigsäure nachgewaschen ist, werden die in ihm befindlichen geringen Niederschlagsmengen mit kalter Salzsäure (D 1,07) in das Becherglas zurückgespült. Die jetzt noch im Tiegel vorhandenen Niederschlagsreste löst man durch Durchsaugen von etwa 90° heißer Salzsäure (D 1,07) heraus. Die abgesaugte Flüssigkeit wird quantitativ in das den Hauptniederschlag enthaltende Becherglas gebracht. Beim Nachspülen und Nachwaschen darf nur Salzsäure und kein Wasser verwendet werden, da die Säurekonzentration erhalten bleiben muß. Die Gesamtmenge der Salzsäure kann 70—100 *ccm* betragen.

Die Lösung und Zersetzung des Niederschlages erfolgt durch Erhitzen im Wasserbad während 1—3 Stdn. auf 45—50°. Nach Auflösung des Niederschlages läßt man die Lösung 15 Min. schwach kochen, dampft dann in einer Kalischale mit Perchlorsäure ein und führt die Analyse in der sonst üblichen Weise aus. Das mit Alkohol verriebene Kaliumperchlorat ist nach dem Dekantieren noch dreimal mit je 15 *ccm* Waschalkohol zu verreiben und erneut zu dekantieren.

[1]) Landw. Vers.-St. **123**, 48 (1935).

Reagenzien. 1. Kobalt-Reagens. Zu einer Lösung von 220 *g* Natriumnitrit in 500 *ccm* Wasser werden allmählich eine Lösung von 132 *g* Kobaltnitrat in 200 *ccm* Wasser und 200 *ccm* Eisessig hinzugefügt. Anschließend saugt man während 1 Stde. Luft durch die Lösung zur Entfernung der gebildeten Stickoxyde. Nach 24 Stdn. wird auf 1 *l* aufgefüllt und filtriert. Die fertige Lösung muß kühl uud dunkel aufbewahrt werden. 2. 10%ige Essigsäure. 10 *ccm* Eisessig werden auf 100 *ccm* mit Wasser verdünnt. 3. Salzsäure (D 1,07). 35 *ccm* konz. Salzsäure werden auf 100 *ccm* verdünnt.

W. H. Ross, K. C. Beeson, L. M. White und A. R. Merz[1]) bemerken, daß der allgemein übliche Wasserauszug für die K_2O-Bestimmung in superphosphathaltigen Mischdüngern nicht alles zugesetzte Kalium erfaßt. Diese Tatsache wird in Zusammenhang gebracht mit Adsorptionserscheinungen des Kalium-Ions an basischen Eisen- oder Aluminiumphosphaten, die sich bei der Behandlung mit Wasser bilden. Für das Ausmaß der Kaliumfestlegung war bis zu einem gewissen Grade das Alter der jeweils verwendeten Phosphataufschlüsse entscheidend. Bei Superphosphaten, die nach einer einen Monat übersteigenden Lagerzeit in ihrem Verhalten beim Mischen mit Kalisalzen untersucht wurden, ergaben sich Fehlbeträge bis zu 1,5% der insgesamt zugemischten Kalimenge.

K. Scharrer und H. Schorstein[2]) haben eine Anzahl von Methoden — Methode C. Krügel und A. Retter[3]), Methode A. Stein[4]), Methode A. Suchier[5]) — zur Bestimmung des Kaligehaltes in Mischdüngern geprüft und empfehlen, die Abscheidung des Kalis als Kaliumnatriumhexanitritokobaltiat bei vorheriger Entfernung des Ammoniaks durch Natronlauge in enger Anlehnung an die Angaben von M. Popp vorzunehmen.

Nach diesem Verfahren und demjenigen von C. Krügel und A. Retter wurden die besten Ergebnisse erhalten.

R. Brill[6]) weist auf die Eignung der Röntgenanalyse hin, in Düngemitteln die Verknüpfungsart der Ionen anorganischer Verbindungen durch die verschiedenartigen Raumgitter nachzuweisen.

Als Beispiel dienten die Umsetzungen im Nitrophoska bzw. Stickstoffkalkphosphat und die Wirkungsweise des Zusatzes von Ammoniumnitrat bei der Herstellung von Kalksalpeter. Außerdem konnte durch diese Art der Untersuchung die Existenz eines bisher nicht bekannten Doppelsalzes von der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4.3NH_4NO_3$ nachgewiesen werden.

M. Popp und H. Westerhoff[7]) haben die Möglichkeit untersucht, die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach Sch. R.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 305 (1935). — [2]) Landw. Vers.-St. **123**, 227 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **96**, 314 (1934). — [4]) Ztschrft f. angew. Chem. **42**, 179 (1929); vgl. diese Ztschrft. **87**, 308 (1932). — [5]) Die Analysenmethode der Düngemittel, Verlag Chemie, Berlin, 1931. — [6]) Angew. Chem. **50**, 649 (1937). — [7]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **4**, 19 (1937).

Zinzadze[1]) auf die Untersuchung von Düngemitteln auszudehnen. Es zeigt sich, daß das colorimetrische Verfahren für diesen Zweck nicht geeignet ist, da die hierfür erforderliche große Verdünnung der zur Colorimetrie gebrachten Lösungen es bedingt, daß kleinste Meßabweichungen sich bei der Berechnung des Endresultates zu Fehlern von mehreren Prozenten ausweiten. Auch das von K. C. Scheel[2]) angegebene Anfärbeverfahren entspricht nicht den Anforderungen, die an eine Methode für die Gehaltsprüfung von Handelsdüngemitteln billigerweise zu stellen sind. Für Werksuntersuchungen und Betriebskontrollen kann ein colorimetrisches Verfahren für die Untersuchung von Phosphatdüngemitteln mit Ausnahme des Thomasmehls mit Vorteil angewendet werden, da der Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit des Arbeitsganges das Fehlen der hier nicht erforderlichen letzten Genauigkeit kompensiert.

H. Terlet und A. Briau[3]) haben die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit Magnesiamixtur in Gegenwart von Ammoniumcitrat untersucht. Die Untersuchungen ergaben, daß bei einer Phosphatfällung als Magnesiumammoniumphosphat in Abwesenheit von Kalksalzen ohne Citratzusatz zu hohe Werte gefunden werden. Bei Alkaliphosphaten von einer Reinheit, die keinen Citratzusatz erforderlich macht, ist diese Tatsache zu beachten.

Steigende Zusätze von Ammoniumcitrat zu Phosphatlösungen bekannten Gehaltes ließen die gefundenen Mengen Magnesiumammoniumphosphat abnehmen, wenn keine Calcium-Ionen vorhanden waren. In Gegenwart von Calcium-Ionen wurde beobachtet, daß die Niederschlagsmengen, die gegenüber denjenigen der calciumfreien Lösung erhöht waren, ebenfalls durch steigende Mengen an Ammoniumcitrat herabgemindert wurden; jedoch lagen die Resultate noch bei einem Zusatz von 60 *ccm* Ammoniumcitratlösung über dem theoretischen Wert.

Versuche, die Zusammensetzung der ausgefallenen Phosphatniederschläge aufzuklären, ließen ein Entstehen von Mischkrystallen aus Magnesiumammoniumphosphat und der analog gebauten Calciumverbindung wahrscheinlich werden.

F. Kaminski[4]) hat über die Bestimmung des Calciums im Thomasmehl Untersuchungen angestellt. Die direkte Fällung der salzsauren Salze in essigsaurer Lösung mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von viel Eisenchlorid läßt durch unvermeidbares Mitausfallen des Manganoxalates zu hohe Werte entstehen. Durch vorherige Entfernung des Mangans als Dioxyd bzw. mangansaures Eisenoxyd kann dieser Fehler beseitigt werden. Ebenfalls ist die Methode von E. Erdheim[5]), der festgestellt hat, daß Calcium aus ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung als Oxalat in Gegenwart aller Metalle mit Ausnahme von zweiwertigem Eisen und Chrom quantitativ gefällt werden kann, brauchbar.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930). — [2]) Diese Ztschrft. **105**, 256 (1936). — [3]) Ann. falsific. **27**, 541 (1934). — [4]) Landw. Vers.-St. **124**, 323 (1936). — [5]) Roczniki Chem. **13**, 64 (1933).

K. D. Jacob, L. F. Rader jun. und T. H. Tremearne[1]) haben festgestellt, daß die Citratlöslichkeit von Phosphaten durch die Gegenwart von Filtrierpapier oder Faserasbest während der Ausschüttlung beeinflußt wird. Der Einfluß dieser Stoffe verschwindet, wenn die Ausschüttlung ohne Unterbrechung stattfindet. Ähnliche Erscheinungen, wenn auch nicht so ausgeprägt, ergaben sich bei der Schüttlung von Phosphaten mit 2%iger Citronensäurelösung.

M. Popp und J. Contzen[2]) konnten zeigen, daß für die Beurteilung und Untersuchung von Humusdüngemitteln die Bestimmung der Einzelkomponenten und der Kernnährstoffe nicht ausreichend ist. Die Umsetzung des organischen Materials und ihr Einfluß auf die Stickstoffumwandlung, besonders auf die Nitrifikation, sind Faktoren, die bei der Beurteilung nicht vernachlässigt werden dürfen.

An einigen Düngemitteln wurden solche Untersuchungen angestellt, um als Beleganalysen dafür zu gelten, in welcher Weise Differenzierungen in der Qualität von Düngemitteln organischer Natur getroffen werden können.

W. Sauerlandt[3]) weist darauf hin, daß zur Beurteilung organischer Dünger nur das Ergebnis des Düngungsversuches dienen kann, bei dem die Wirkung der Nährstoffe von derjenigen der organischen Bestandteile getrennt wird. Es muß deshalb eine Versuchsanordnung getroffen werden, durch die mehrere Punkte einer Ertragsfläche festgelegt werden. Die dem Anstieg der Ertragsfläche entsprechende Wirkung der Nährstoffe ist im Gefäß- und Feldversuch leicht zu ermitteln. Für die Humuswirkung liegen die zu ermittelnden Punkte sehr nahe den überhaupt zu erreichenden Ertragswerten. Gesicherte Unterschiede sind deshalb nur bei sehr geringen mittleren Fehlern zu erreichen. O. Wehrmann.

Über fortlaufende Beobachtung der Gewichtsveränderungen bei Ofentemperaturen berichten A. C. Beckel und A. G. Sharp[4]). Zu Untersuchungen über Oxydation von Ölen, über Trocknung, Ranzigwerden von Öl und Fett, von Schmiermitteln und Malerfarben beschreiben sie folgenden Apparat: Das zu untersuchende Muster hängt frei mitten in einem passenden Behälter an einer Tollyfeder, die eine Vorrichtung zur genauen Beobachtung einer Längenveränderung an der Feder trägt. Die Feder hängt ihrerseits in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Wassermantel und ist vor Erwärmung von dem darunter liegenden Heizofen durch einige in das Aufsatzrohr eingefügte gelochte Platten geschützt. Der zur Aufnahme des Musters bestimmte Behälter hat entweder die Form eines Exsiccators, in dessen Deckelstutzen das Aufsatzrohr mit Feder, Wassermantel und Meßvorrichtung eingeschliffen ist und der auf dem Boden eines Heizofens mit Nivellierschrauben so eingestellt werden kann, daß die Feder mit der Musterschale völlig frei hängt, oder

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **29**, 449 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3394 (1937). — [2]) Landw. Vers.-St. **120**, 107 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Bodenk. u. Pflanzenernähr. **3**, 219 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 45 (1940).

die Musterschale hängt innerhalb einer Glaskugel, die durch Rohre luftleer gemacht oder mit inertem Gas, wie Stickstoff, gefüllt werden kann. Die Feder hat eine Tragkraft von 9 *g* bei einer Dehnung von etwa 5 *cm* je *g*. Die Empfindlichkeit ist derart, daß ein Wechsel im Gewicht von 0,2 *mg* einen Dehnungswechsel von 0,1 *mm* hervorbringt. Es ist angezeigt, die Feder von Zeit zu Zeit nachzueichen.

Abbildungen der geschilderten Apparate, Tabellen über untersuchte Trocknungen, z. B. von Sojabohnenmehl, wobei die Ergebnisse zweier Paralleltrocknungen eine Abweichung von nur 0,07% der Feuchtigkeitszahl ergab, die Oxydation von trocknenden und halbtrocknenden Ölen und von Schmierölen sind im Original einzusehen. K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Die Verfahren zur Bestimmung des Cholesterins sind sehr vielseitig bearbeitet worden. Man kennt z. B. verschiedene Methoden, die sich auf die Digitoninfällung stützen. Der Niederschlag wird entweder gravimetrisch bestimmt oder colorimetrisch gemessen oder oxydiert; im letzteren Falle kann man aus dem Verbrauch an Oxydationsmitteln die Menge Cholesterin berechnen. Auch das unverändert extrahierte Cholesterin kann oxydimetrisch bestimmt werden. Die letztere Methode ist von F. Rappaport und H. Engelbergh[1]) in ihrer Ausführung angewendet und vereinfacht worden. Man benötigt dazu folgende Reagenzien:

1. Natriumäthylat, 1 *g* Natrium in 50 *ccm* absolutem Alkohol gelöst.
2. 10%ige Lösung von ChromIII-sulfat.
3. Oxydationsmischung, bestehend aus 35 *ccm* n-Kaliumdichromatlösung und 150 *ccm* Wasser, 6 *g* Cerisulfat, das Ganze gelöst in 314 *ccm* konz. Schwefelsäure.
4. Petroläther, mit Schwefelsäure gewaschen und 2mal destilliert.
5. Chloroform, redestilliert.
6. n/40-Natriumthiosulfatlösung.
7. Frisch hergestellte 10%ige Kaliumjodidlösung und Stärkelösung.

Alle Glassachen müssen durch Chromsäure entfettet werden, die Reagensgläser mit Glasstopfen verschlossen sein.

Ausführung. Man gibt in je ein Reagensglas 0,5 *ccm* Wasser, 0,2 *ccm* Blut oder Serum und 2 *ccm* Natriumäthylat. Auch drei Blindversuche mit Wasser statt Serum werden angesetzt und die so beschickten Reagensgläser 5 Stdn. im Dampftopf mit 3 Atm. erhitzt, wobei das Anheizen und Abkühlen nicht gerechnet wird. Nach dem Abkühlen mischt man mit je 0,2 *ccm* ChromIII-sulfatlösung, schüttelt dann 4 Min. kräftig mit 2,5 *ccm* Chloroform und anschließend nochmals 4 Min. mit 10 *ccm* Petroläther. In einem kalten Wasserbad läßt man die Schichten sich absetzen,

[1]) Klin. Wochenschrift **16**, 610 (1937); F. Rappaport und R. Klapholz, Biochem. Ztschrft. **258**, 467 (1933).

pipettiert 10 *ccm* von dem Extrakt ab, verdampft bis auf einen kleinen Rest und entfernt diesen durch Absaugen vollkommen. Zu dem Rückstand gibt man 5,00 *ccm* Oxydationsmischung und stellt 20 Min. lang in einen Thermostaten von 120°. Dadurch soll das Cholesterin vollkommen oxydiert werden. Man läßt abkühlen, gibt 50 *ccm* Wasser und 3 *ccm* Kaliumjodidlösung dazu und titriert mit Thiosulfat. Der Verbrauch von 1 *ccm* n/40-Thiosulfatlösung entspricht $\frac{0{,}0635 \,.\, 100}{0{,}16}$ *mg*-% Cholesterin. Die durch die Verdünnung entstandenen Verluste sind hierbei schon berücksichtigt unter der Annahme, daß 1 *ccm* n/40-Lösung 0,0635 *mg* Cholesterin entsprechen.

Zu der Verwendung einer Cholesterinbestimmung als Leberfunktionsprüfung macht A. Jezler[1]) die Bemerkung, daß er aus 250 Analysen keine konstante Abweichung bei Leber- und Gallenerkrankungen feststellen konnte. Es sei unzulässig, bei einer Esterverminderung auf initiale Leberschädigung zu schließen.

E. M. Abrahamson[2]) schlägt zum Aufsaugen des Blutes, welches für eine Cholesterinbestimmung verwendet werden soll, mit Chloroform entfettete Baumwolle vor; ferner beschreibt er für die Extraktion einen besonderen Extraktionsapparat, dessen Bau im Original einzusehen ist.

Ein neues Prinzip bei der Cholesterinbestimmung haben A. E. Sobel, I. J. Drekter und S. Natelson[3]) eingeführt. Sie haben gefunden, daß sich Cholesterin mit Pyridylsulfat quantitativ fällen läßt, und zwar auch in Gegenwart von Lipoiden, was bei der Digitoninfällung nicht immer der Fall sein soll. Auch betonen sie, daß bei der Digitoninfällung mit anschließender colorimetrischer Bestimmung nach Liebermann darauf zu achten ist, daß Digitonin selbst eine Liebermannsche Reaktion gibt. Das Cholesterylpyridylsulfat ist in Petroläther unlöslich. Die Fällung läßt sich in Pyridin, Chloroform, am besten aber in Benzol ausführen, woraus das Kondensationsprodukt mit Petroläther quantitativ fällbar ist. Auch das Reagens ist unlöslich, gibt aber keine Reaktion nach Liebermann-Burkhard. In der Waschflüssigkeit befinden sich die Cholesterinester, die nach Verseifung besonders bestimmt werden können.

Reagenzien. 1. Redestilliertes Pyridin. 2. Über Calciumchlorid destilliertes Chloroform. 3. Konz. Schwefelsäure. 4. Chlorsulfonsäure. 5. Fällungsreagens: 10 *ccm* Pyridin, gelöst in 20 *ccm* Chloroform, werden mit Eis gekühlt und mit 4 *ccm* Chlorsulfonsäure unter Schütteln versetzt. Die Reaktion ist heftig, man muß sich vor Spritzern schützen, während der Niederschlag keine Ätzwirkung mehr besitzt. Man saugt unter Wasserausschluß ab, wäscht 2mal mit wenig Pyridin, das nicht entfernt zu werden braucht. Das Reagens ist 4 Monate haltbar und hat die Formel: $(C_6H_5N)_2SO_3$. 6. Benzol. 7. Petroläther. 8. Extraktionslösung: 3 Teile redestillierter, säurefreier absoluter Alkohol und 1 Teil wasserfreier Äther.

[1]) Schweiz. med. Wochenschrift **68**, 108 (1938). — [2]) Science **87**, 420 (1938). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **115**, 381 (1936).

9. Essigsäureanhydrid und Pyridin, zu gleichen Teilen gemischt. 10. 2 bis 40 *mg*%ige Standardlösungen von Cholesterin in Chloroform.

Ausführung. 2 *ccm* Serum extrahiert man nach E. Kirk, I. H. Page und D. D. van Slyke, verdampft den Extrakt bei 60° und löst in 1 *ccm* Benzol. Davon nimmt man 0,5 *ccm* in ein 15 *ccm* fassendes Zentrifugenglas, gibt 0,1 *ccm* Reagenslösung 9 und eine Messerspitze Pyridylsulfat zu. Man schüttelt gut durch (das Glas muß mit einem Glasstopfen verschlossen sein), erwärmt in einem elektrischen Ofen (um Wasser auszuschließen) auf 45—47°, schüttelt nach 10—15 Min. wieder und erwärmt weitere 10 Min. Die Reagenslösung kommt dann 20 Min. in Eiswasser. Unter heftigem Schütteln setzt man 5 *ccm* Petroläther zu und läßt dann weitere 40 Min. in Eis stehen. Nachdem man 10 Min. zentrifugiert hat, wird die klare überstehende Flüssigkeit abgesaugt und für die Bestimmung des Cholesterinesters beiseite gestellt. Der Niederschlag wird auf der Zentrifuge 2mal mit 4 *ccm* Petroläther gewaschen, der Petroläther bei 45° verjagt und dann der Niederschlag in 5 *ccm* Chloroform gelöst. Nun setzt man 2 *ccm* Essigsäureanhydrid und 0,1 *ccm* Schwefelsäure zu und colorimetriert schließlich, nachdem der Ansatz 10 Min. im Dunkeln gestanden hat. Die Bestimmung ist auch noch mit 0,2 *ccm* Serum möglich. Die Lösung, die den Ester enthält, wird verdampft, mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Säure gegen Phenolrot neutralisiert, eingedampft und mit Benzol extrahiert; dann wird weiter wie beim freien Cholesterin verfahren. Die Esterbestimmung ist auch mit der Subtraktionsmethode nach Bestimmung des gesamten Cholesterins möglich. In einer zweiten Arbeit[1]) geben dieselben Autoren einige Analysenresultate bekannt, und zwar finden sie im Gegensatz zu früheren Untersuchern drei Fraktionen.

Cholesterin *mg* je 100 *ccm*	Im Serum	In Erythrocyten
Normal ungebunden . . .	14—21	56—90
Lose gebunden	38—58	3—4
Freies Cholesterin	50—74	59—94
Cholesterinester	102—189	5—7
Gesamtcholesterin	154—268	64—101

K. Hinsberg.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **115**, 393 (1936).

Seite

Mikronachweis und -bestimmung von Blei (N. D. Costeanu) . 224
Nephelometrische Bestimmung von Kupfer (D. N. Finkelstein) 224
Mikroschnellbestimmung von Antimon (G. Spacu und A. Pop. P. Pfeiffer) 225
Halbmikro-Schnellbestimmung von Arsenverbindungen (F. Gaudy und M. P. Antola) 226

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Methylpropan (A. Newton und E. J. Buckler) [mit 1 Abbildung] 226
Bestimmung von Cellulose (J. D. Reid, G. H. Nelson und S. I. Aronovsky) 227
Bestimmung von Indol (L. H. Chernoff) 228
Identifizierung von 2-Aminoäthanol (B. Keiser) 229
Bestimmung der Äquivalentgewichte von Salzen organischer Säuren (K. H. Dittmer und R. G. Gustavson. A. B. Keys) 229
Mikrobestimmung von Chlor (W. M. Mac Nevin und W. H. Baxley) 229
Halbmikrobestimmung von Stickstoff (A. R. Ronzio) 230

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Düngemittel (Commission technique permanente de la Répression des Fraudes. R. Meurice und J. Cartiaux. M. Popp. W. H. Ross, K. C. Beeson, L. M. White und A. R. Merz. K. Scharrer und H. Schorstein. R. Brill. M. Popp und H. Westerhoff. H. Terlet und A. Briau. F. Kaminski. E. Erdheim. K. D. Jacob, L. F. Rader jun. und T. H. Tremearne. M. Popp und J. Contzen. W. Sauerlandt) . . 230
Fortlaufende Beobachtung der Gewichtsveränderungen bei Ofentemperaturen (A. C. Beckel und A. G. Sharp) 237

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung von Cholesterin (F. Rappaport und H. Engelbergh. F. Rappaport und R. Klapholz. A. Jezler. E. M. Abrahamson. A. E. Sobel, I. J. Drekter und S. Natelson) . . 238

Redaktion geschlossen am 7. August 1941.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Brintzinger, H., Zur Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 (eingel. 7. 7. 41).

Lepper, W., Über den Sulfatfehler bei der Untersuchung der Kalidüngesalze, seine Beseitigung durch direkte Perchloratfällung und bei der üblichen Überchlorsäuremethode (eingel. 18. 7. 41).

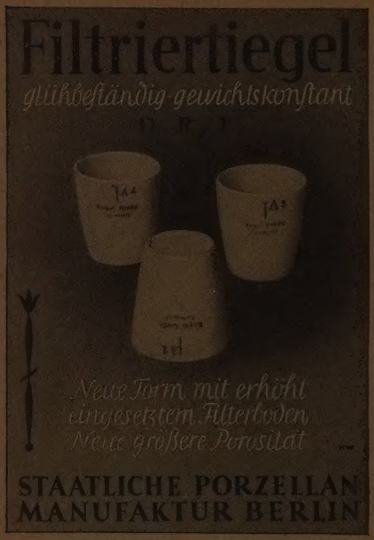
Fischer, Joseph und **Cayard, M.,** Über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Nickel im Silber (eingel. 21. 7. 41).

Kolarow, N., Über die Flüchtigkeit des K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 in bezug auf die gravimetrische Bestimmung des Kaliums bzw. Natriums als K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 (eingel. 25. 7. 41).

Kühnel Hagen, S. und **Salomonsen, E.,** Die titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers in Anwesenheit von viel Zinn sowie von Eisen und Zinn (eingel. 25. 7. 41).

Enning, W., Gewichtsanalytische Bestimmung von Blei im regenerierten bzw. gelaufenen Flugmotorenöl oder Autoöl (eingel. 28. 7. 41).

Kröner, W., Reischel, W. und **Höppner, W.,** Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte von Stärkehydrolysaten (eingel. 28. 7. 41).



Bücher Chemie und Technik alt und neu Ankauf - Verkauf

Sonder-Kataloge gratis! **Hugo Blanck**

Chemische u. technische Buchhandlung

Berlin-Charlottenburg 2 Knesebeckstraße 94 Telefon 315833

Wir suchen zum baldigen Eintritt

Laboranten

Laborantinnen sowie

Arbeitskräfte mit Vorkenntnissen in Laboratoriumsarbeiten.

Bewerbungen mit Lichtbild, Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Gehaltsansprüchen und frühestem Eintrittstermin sind zu richten an die

BUNA-WERKE

Gesellschaft mit beschr. Haftung

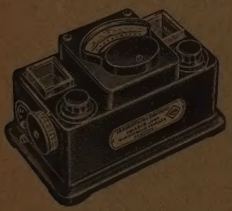
Personalbüro für Angestellte

Schkopau über Merseburg.

Lichtelektrisches Kolorimeter

Völlig objektiv.

Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.



Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterliste.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

Preis kompl. RM. 350.– **Berlin-Zehlendorf-W,** Hermannstraße 14/18

E. Schmidt - J. Gadamer

Anleitung zur qualitativen Analyse

Zwölfte Auflage

bearbeitet von Dr. **F. v. Bruchhausen**

o. ö. Professor der pharmazeutischen und angewandten Chemie an der Universität Würzburg

VII, 115 Seiten. 1938. Steif geheftet RM 5.60

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.